ORSAY
n° d'ordre : 3379

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir le titre de

Docteur de 3e Cycle

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

Alain BELLAMY

Sujet de la Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A LA SIMULATION NUMÉRIQUE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES POLYMÈRES CHARGÉS DE NOIR DE CARBONE CONDUCTEUR, AU VOISINAGE DU SEUIL DE PERCOLATION

soutenue le 2 Février 1983, devant la Commission d'examen :

M.	E. GUYON	*Président*
Mme	M. LAMBERT	*Examinateurs*
MM.	L. MONNERIE	
	C. WIPPLER	
	F. MICHERON	*Rapporteur*

ORSAY
n° d'ordre : 3379

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD - CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir le titre de

Docteur de 3e Cycle

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

par

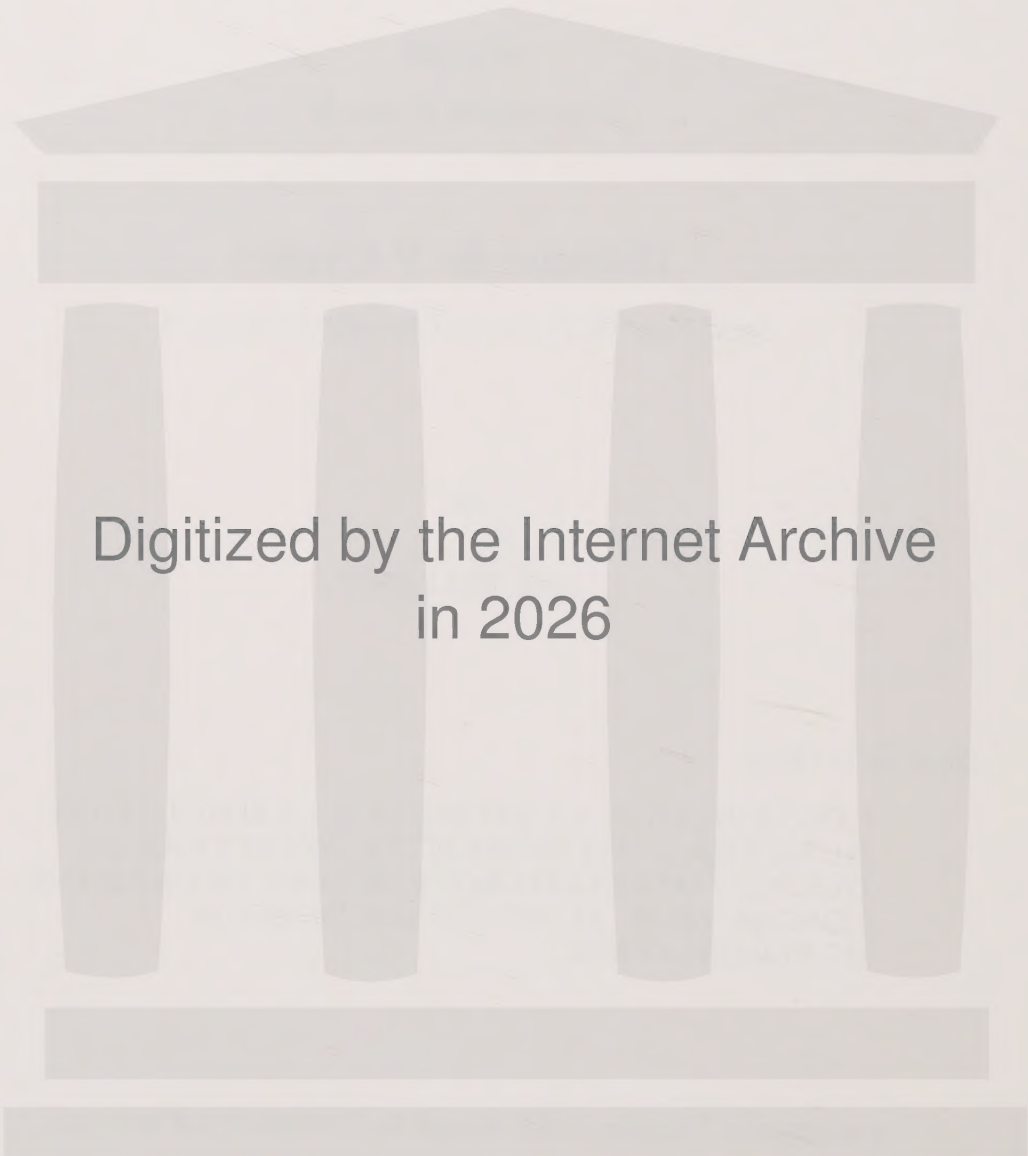
Alain BELLAMY

Sujet de la Thèse :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE ET A LA SIMULATION NUMÉRIQUE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES POLYMÈRES CHARGÉS DE NOIR DE CARBONE CONDUCTEUR, AU VOISINAGE DU SEUIL DE PERCOLATION

soutenue le 2 Février 1983, devant la Commission d'examen :

M.	E. GUYON	*Président*
Mme	M. LAMBERT	*Examinateurs*
MM.	L. MONNERIE	
	C. WIPPLER	
	F. MICHERON	*Rapporteur*


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0008

THOMSON-CSF
LCR

ABSTRACT

This work shows experimental and theoretical results about the dielectric properties of polymers filled with conducting carbon blacks (polyisoprene and polyvinylidene fluoride).

The percolation theory is applied to account for the electrical conductivity of this mixture of two materials with different conductivities. The difference between the theoretical and experimental values of the conductivity threshold is interpreted by the agglomeration of the carbon black particles inside the matrix.

The particle dispersion is studied by three techniques : electronic microscopy, small angle X-ray scattering (SAXS) and density measurements.

The relative dielectric constant at low frequencies (100 Hz-100 KHz) of these composite materials exhibits very large values (up to 10^3) near the conductivity threshold. A numerical simulation of static dielectric constant, based on simple geometrical consideration, shows a divergence of this parameter near the threshold.

THOMSON-CSF

L C R

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Polymères du Laboratoire Central de Recherches de THOMSON CSF, sous la direction de Monsieur F. MICHERON. Je tiens à ce qu'il trouve ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur E. GUYON de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, pour ses conseils et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je remercie également Madame le Professeur M. LAMBERT, de l'Université de Paris XI, pour le soutien qu'elle m'a apporté, Monsieur le Professeur L. MONNERIE de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles pour ses conseils et Monsieur C. WIPPLER, Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, tous ont accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à témoigner ici ma profonde reconnaissance à Monsieur P. ROBIN d'avoir suivi ce travail avec le plus grand intérêt, ainsi qu'à Madame A.M. LEVELUT et Messieurs R. BISARO et B. SERVET pour la discussion et l'assistance technique concernant les rayons X.

Messieurs F. CARMONA, G. GIRAUD et J.P. CLERC m'ont donné de précieux conseils, qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

Mes plus vifs remerciements à Madame C. PATANE, ainsi qu'à Madame S. MARREC, pour avoir assuré avec diligence et efficacité la frappe de cette thèse.

Que Mademoiselle P. DELZENNE et Messieurs D. BROUSSOUX et P. RAVINET trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur gentillesse, ainsi que Messieurs C. CLAUDEPIERRE, H. FACOETTI et P. PETIT, pour leur assistance technique.

THOMSON-CSF

LCR

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Conductivité électrique des matériaux composites. 1

I. Théories classiques de la conductivité d'un composite. 1

II. Percolation et conduction. 2

III. Exposants critiques de la conductivité. 6

IV. Percolation anisotrope. 7

V. Conclusion. 11

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I. 13

CHAPITRE II : Mesure de la conductivité électrique du polyisoprène chargé avec un noir de carbone conducteur. Influence de la dispersion des particules de noir sur la conductivité. 16

I. Préparation des échantillons 16

I.1. Utilisation des solvants 16

I.2. Utilisation d'un mélangeur à cylindres chauffants 18

II. Mesure de la conductivité électrique 20

II.1. Mesure des faibles résistances 20

II.2. Mesure des résistances élevées 22

II.3. Appareils utilisés 22

II.4. Etude de la courbe de conductivité 22

a) Calcul des fractions volumiques de noir 24

b) Description de la courbe de conductivité 25

c) Détermination du seuil de conductivité 26

III. Discussions des résultats 32

III.1. Origine de la faible valeur du seuil de conductivité 32

a) La théorie de la percolation est-elle applicable à nos matériaux 32

b) Origines de la faible valeur du seuil 32

c) Justifications physiques des deux hypothèses précédentes 33

III.2. Origine des agglomérats poreux 35

a) Aspect de la poudre de noir de carbone 35

b) Comportement des agglomérats lors de mélange 35

III.3. Distinctions entre un mélange homogène et un mélange aléatoire 37

a) Définition d'un mélange homogène 37

b) Définition d'un mélange aléatoire 39

c) Différences entre les deux mélanges 39

III.4. Influence du type de mélange sur la conductivité 39

IV. Autres matériaux montrant une conductivité de type percolatif 42

IV.1. Conductivité du PVF_2 chargé de noir conducteur 42

IV.2. Conductivité du polyacétylène dopé 44

V. Conclusions 45

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II 46

CHAPITRE III : Etude de la dispersion du noir de carbone conducteur à l'intérieur de la matrice de polyisoprène. 47

I. Etude par microscopie électronique 48

I.1. Observation du polyisoprène chargé de noir à l'aide d'un microscope électronique à balayage. 48

I.2. Existence des agglomérats poreux 50

II. Etude par diffusion centrale des rayons X 52

II.1. But de cette caractérisation 52

II.2. Présentation de la diffusion centrale des rayons X 53

a) Hypothèses 53

b) Enoncé des résultats 53

c) Interprétation des courbes expérimentales de diffusion par la formule exponentielle approchée 54

d) Limites de l'approximation exponentielle 56
e) Cas d'une distribution des tailles des particules 56
f) Système dense de particules identiques 57

II.3. Montage expérimental 57

II.4. Mesure de l'intensité diffusée 59
a) Utilisation des films photosensibles 59
b) Utilisation d'une échelle de comptage 59
c) Absorption des rayons X par les échantillons 61

II.5. Etude des courbes de diffusion 66
a) Tailles des particules diffusantes 66
b) Distances inter-agglomérats 75

II.6. Discussion 78

III. Etude de la dispersion du noir par la mesure de la masse volumique 80

III.1. Relation entre la masse volumique et le facteur de remplissage des agglomérats poreux 80

III.2. Mesures des masses volumiques 81

IV. Influence de la dispersion du noir sur la constante diélectrique 83

IV. 1. Relation entre la constante diélectrique et l'état de dispersion du noir. 84

IV.2. Relation entre le facteur d'agglomération a_x et le facteur de remplissage des agglomérats ϕ 84

IV.3. Mesures de la constante diélectrique 86

V. Discussion 88

VI. Conclusions 89

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III 91

CHAPITRE IV : Etude expérimentale des propriétés diélectriques du polyisoprène chargé avec un noir de carbone conducteur Simulation numérique de la constante diélectrique statique 92

I. Résultats expérimentaux 92

I.1. Dispositif expérimental 92

I.2. Description des courbes expérimentales 94

II. Dépendance de ε' et ε'' avec la fréquence 97

III. Simulation numérique de la constante diélectrique statique 100

III.1. Objectif de cette simulation 100

III.2. Hypothèses 102

III.3. Méthode de calcul 103

a) Que veut-on calculer 103

b) Méthode utilisée 103

c) Matériels utilisés 107

III.4. Résultats 110

a) Vérification de l'uniformité de la série de nombres aléatoires 110

b) Constante diélectrique 111

III.5. Discussions 111

a) La valeur du seuil de conductivité comme test de la simulation 111

b) Divergence de la constante diélectrique dans le cas bidimensionnel 119

c) Constante diélectrique dans le cas tridimensionnel 120

d) Divergence de ε et géométrie des amas statistiques 120

IV. Conclusions 123

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV 124

CONCLUSIONS

Annexe 1 : Piezorésistance et thermorésistance dans les polymères chargés avec un noir conducteur

Annexe 2 : Organigramme du programme de calcul de la constante diélectrique statique.

INTRODUCTION

Les polymères chargés de noir de carbone conducteur sont utilisés depuis plusieurs années comme conducteurs souples (revêtements antistatiques, protection de circuits électroniques), comme peintures conductrices, ou pour des applications plus spécialisées telles que le vidéodisque (R.C.A.).

Ces matériaux appartiennent à la grande famille des matériaux composites dont l'étude se développe considérablement tant du point de vue mécanique (nouvelles propriétés mécaniques, faible poids ...), que du point de vue électrique.

L'étude des propriétés électriques remonte au XIXème siècle (Faraday en 1837, Mossotti en 1846, Clausius en 1879 ...), mais c'est Bruggeman qui en 1935 introduit le concept de milieu effectif, pour calculer la constante diélectrique d'un matériau composite, constitué de particules sphériques réparties de manière homogène dans une matrice isolante. En 1952 Landauer reprend cette théorie pour le calcul de la conductivité électrique du même matériau composite.

C'est en 1973 que Kirkpatrick applique la théorie de la percolation à la conductivité des composites.

Le concept de percolation est introduit par Broadbent et Hammersley en 1957, ils montrent notamment l'existence d'un seuil de percolation pour les phénomènes qui peuvent être traités à l'aide de cette théorie. Pour la conductivité des composites cela se traduit par l'existence d'un seuil de conductivité.

Une bibliographie sommaire concernant les problèmes liés à la percolation (détermination des seuils de percolation, exposants critiques ...), est donnée dans la bibliographie du premier chapitre par l'ensemble des articles de [1] à [18].

Notre travail peut être divisé en trois parties. Dans la première partie nous mesurons la conductivité électrique de matériaux composites qui sont constitués d'une matrice de polyisoprène ou de polyfluorure de vinylidène chargée de noir de carbone conducteur. Nous interprétons les résultats à l'aide de la théorie de la percolation, ce qui nous conduit à faire des hypothèses relatives à l'état de dispersion du noir.

Dans la deuxième partie, l'étude de l'état de dispersion du noir dans la matrice de polymère est entreprise afin de vérifier les hypothèses précédentes. Nous mettons ainsi en évidence la présence d'agglomérats de particules de noir qui ne sont pas d'origine statistique.

Enfin, la dernière partie concerne les propriétés diélectriques de ces polymères chargés avec du noir conducteur. La mesure aux basses fréquences de la constante diélectrique et des pertes diélectriques de ces matériaux,met en évidence la divergence de ces deux valeurs au voisinage inférieur du seuil de conductivité. Nous effectuons la simulation numérique de la constante diélectrique statique à l'aide d'un modèle à deux et à trois dimensions. Nous montrons ainsi que la divergence de la constante diélectrique peut s'expliquer à l'aide d'arguments géométriques simples.

CHAPITRE I

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES

Ce premier chapitre est une introduction et un rappel des principaux résultats concernant les propriétés diélectriques des composites, qui seront utilisés dans notre travail.

I - THEORIES CLASSIQUES DE LA CONDUCTIVITE D'UN COMPOSITE

L'étude des propriétés diélectriques des milieux hétérogènes à commencé depuis fort longtemps, tant du point de vue de la constante diélectrique que de la conductivité (Faraday en 1837, Mossoti en 1846, Maxwell en 1873 et bien d'autres ; citons à ce sujet l'article de Landauer [19] dans lequel les différents modèles de conductivité électrique dans les milieux inhomogènes sont passés en revue).

Intéressons-nous à ceux fondés sur le concept de "champ moyen" ; on parle encore de théorie du "milieu effectif". Dans cette théorie on suppose que chaque inclusion formée par l'une ou l'autre des phases constituant le milieu hétérogène, "voit" d'un point de vue diélectrique non pas ce milieu hétérogène, mais un milieu homogène dont on peut alors définir une constante diélectrique moyenne ε (ou une conductivité électrique moyenne σ). Les calculs les plus simples sont obtenus avec des particules sphériques. On doit à Bruggeman en 1935 [20] l'évaluation de la constante diélectrique ε du milieu effectif ainsi défini en fonction des constantes diélectriques ε_1 et ε_2 de chacun des deux composants, et de leurs concentrations volumiques x_1 et x_2 ($x_1 + x_2 = 1$). Un modèle tout à fait analogue pour la conductivité électrique a été développé par Landauer en 1952 [21] et conduit à l'expression suivante pour la conductivité du matériau composite :

$$\sigma = \frac{1}{4}\left\{ (3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1 + \left[\left((3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1 \right)^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

dans laquelle σ_1 est la conductivité du milieu 1 dont la fraction volumique rapportée au volume total est x_1 et σ_2 est la conductivité du milieu 2 de fraction volumique x_2 (avec $x_1 + x_2 = 1$). Remarquons que dans ce modèle les deux milieux mélangés jouent un rôle identique (on voit que l'on peut permuter σ_1 et σ_2 ainsi que x_1 et x_2).

Les matériaux composites que nous étudions sont constitués d'un polymère, qui est un isolant, dans lequel nous incorporons un noir de carbone conducteur. Dans ce cas où l'un des composants est un isolant parfait, soit $\sigma_1 = 0$, la relation précédente donnant la conductivité du composite s'écrit alors :

$$\sigma = \frac{1}{2} (3 x_2 - 1) \sigma_2$$

On observe dans ce cas particulier que l'on peut définir un seuil de conductivité du composite égal à $\frac{1}{3}$; pour $x_2 < \frac{1}{3}$, $\sigma \equiv 0$ puisque physiquement on ne peut pas avoir $\sigma < 0$.

II - PERCOLATION ET CONDUCTION

Pour décrire la conductivité électrique d'un matériau composite formé d'un isolant et d'un conducteur, il existe un autre modèle qui utilise la théorie de la percolation.

Si l'on considère en effet la conductivité d'un réseau cubique, dans lequel une certaine fraction p de liens reliant deux noeuds plus proches voisins a une conductivité donnée, les autres liens, soit une fraction (1-p), ayant une conductivité nulle, on peut alors introduire la notion de percolation. Son originalité par rapport aux modèles précédents, est l'introduction d'une distribution aléatoire d'une certaine propriété du milieu ; il s'agit ici de la conductivité d'un lien. Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kirkpatrick [22]. Comme nous le verrons plus loin, le modèle précédent (Bruggeman symétrique) qui introduit déjà une notion de seuil ne rend pas bien compte de la distribution aléatoire auprès du seuil (effets de moyenne trop forts).

Le modèle qui vient d'être décrit (distribution aléatoire de liens conducteurs dans un réseau cubique) représente un problème de percolation de lien.

Nous rappelons ci-dessous quelques résultats de la théorie de la percolation qui nous sont utiles par la suite.

On peut aussi utiliser la percolation de site ; une fraction p de sites (noeuds du réseau) est présente et la fraction restante (1-p) est enlevée. Si chaque site présent est conducteur, la conductivité globale du réseau est due aux contacts entre chaque site plus proches voisins. La conductivité d'un lien reliant deux sites dépend de la qualité du contact entre ces deux sites, si ces contacts ne sont pas identiques, les conductivités attribuées à chaque lien seront différentes les unes des autres.

Quel que soit le modèle de percolation considéré, la conduction va se faire par l'intermédiaire d'une chaine continue de liens connectés. En d'autres termes il est nécessaire qu'il existe un chemin conducteur infini qui s'étende dans toutes les directions de l'espace. Ainsi les faces d'un échantillon taillé dans un tel milieu coupent nécessairement ce chemin conducteur infini, et l'échantillon est conducteur.

Ce chemin infini apparait pour une valeur $p_c^{(\ell)}$ de la fraction de liens conducteurs. Cette valeur est appelée le seuil de percolation de lien. De la même façon on peut définir un seuil de percolation de site $P_c^{(s)}$.

Les valeurs des seuils de percolation dépendent de la nature des réseaux utilisés (cubique simple, cubique à faces centrées ...). Néanmoins pour chaque type de percolation, il existe des invariants qui ne dépendent pas du réseau. Ils sont seulement des quasi-invariants dans la mesure où leurs valeurs fluctuent faiblement autour d'une valeur moyenne pour les différents types de réseau. Ils sont cependant très utiles car ils mettent en jeu des grandeurs mesurables sur des milieux physiques réels. En particulier dans le cas de la percolation de site, Scher et Zallen [15] ont défini un invariant sous la forme d'une fraction volumique critique de sites conducteurs, lorsque la conduction est assurée seulement quand deux sites en position de plus proches voisins sont conducteurs. La relation qui

existe entre le seuil de percolation de site $p_c^{(s)}$ et la fraction volumique critique x_c est la suivante :

$$x_c = f.p_c^{(s)}$$

où f est le facteur de remplissage du réseau. On place en chaque noeud du réseau le centre d'une sphère qui est tangente aux sphères plus proches voisines, toutes les sphères ayant le même diamètre. Le facteur de remplissage est alors défini comme le rapport du volume occupé par l'ensemble des sphères, au volume total du réseau. L'invariant associé à la percolation de lien est le produit $z.p_c^{(\ell)}$, où z est la coordinance du réseau défini par le nombre de liens partant d'un site. Nous avons reporté dans le tableau I les seuils de percolation ainsi que les invariants pour différents réseaux dans le cas des percolations de site et de lien.

Dans la première partie de notre travail, nous utilisons cette notion d'invariant en calculant la fraction volumique critique de noir de carbone conducteur. Cette fraction de noir est nécessaire pour que nos matériaux composites constitués de polyisoprène chargé avec le noir deviennent conducteurs.

Il est à remarquer que les invariants, comme la fraction volumique critique, sont obtenus à l'aide de calculs faits sur des milieux ordonnés (réseaux). Cette notion d'invariant peut être étendue à des systèmes désordonnés comme ceux que nous étudions. En effet, au voisinage du seuil de percolation, les amas statistiques qui sont constitués de sites reliés entre eux par des liens de conductivité non nulle, ont des dimensions bien plus grandes que celles de la maille élémentaire du réseau. Il est alors légitime de penser que la structure du réseau n'intervient plus dans la topologie de ces amas lorsque nous sommes près du seuil de percolation. C'est pour cette raison que la conductivité des milieux hétérogènes tels les mélanges de billes isolantes et conductrices [30], les polymères chargés avec des particules métalliques [31] ou avec un noir de carbone conducteur [32] , peut être interprétée à l'aide de la théorie de la percolation.

On observe sur le tableau I que les valeurs de la fraction volumique critique calculées à l'aide des réseaux, sont comprises entre 0,14 et 0,16. Celles qui sont calculées à partir des mesures de conductivité sur les milieux réels cités ci-dessus, sont comprises entre 0,15 et 0,20.

Réseaux	z	$p_c^{(\ell)}$	$z.p_c^{(\ell)}$	f	$p_c^{(s)}$	$x_c = f.p_c^{(s)}$
Nid d'abeilles	3	0,6527	1,96	0,61	0,700	0,427
Carré	4	0,5000	2,00	0,79	0,590	0,466
Triangulaire	6	0,3473	2,08	0,91	0,500	0,455
Diamant	4	0,388	1,55	0,34	0,425	0,145
Cubique simple	6	0,247	1,48	0,52	0,307	0,160
c.f.c.	12	0,119	1,43	0,74	0,195	0,144

Tableau I : Seuils de percolation et invariants pour les percolations de site et de lien. (D'après V.K.S. Shante et S. Kirkpatrick [2]).

III - EXPOSANTS CRITIQUES DE LA CONDUCTIVITE

La conductivité du réseau cubique défini dans le paragraphe précédent est nulle au-dessous du seuil de percolation $p_c^{(s)}$. Pour une fraction p de sites présents, avec $p > p_c^{(s)}$, la conductivité du réseau peut s'exprimer sous la forme d'une loi de puissance : $\sigma \propto (p - p_c^{(s)})^t$. Kirkpatrick a déterminé la valeur de l'exposant critique t ; $t = 1,5 \pm 0,2$ [22] . Ce comportement est aussi celui de la conductivité d'un milieu hétérogène désordonné dont l'un des deux constituants a une conductivité nulle.

Dans les milieux réels les matériaux constituant le composite ont des conductivités σ_1 et σ_2 non nulles, supposons que $\sigma_1 < \sigma_2$ et soit x la fraction volumique du matériau de conductivité σ_2, celle de l'autre matériau est alors (1-x).

La conductivité $\sigma(x)$ de ce composite passera progressivement de la valeur de σ_1 quand $x = 0$, à celle de σ_2 quand $x = 1$, la transition s'effectue autour du seuil de conductivité x_c. Si $\sigma_1 \ll \sigma_2$ et $\sigma(x_c) \gg \sigma_1$, la conductivité du composite au-dessous du seuil s'écrit [33] :

$$(1) \qquad \sigma(x) = \sigma_1 (x_c - x)^{-q} \text{ , avec } q \simeq 1 \text{ et } x < x_c.$$

Au-dessus du seuil le comportement de σ est celui défini précédemment :

$$(2) \qquad \sigma(x) = \sigma_2 (x - x_c)^t \text{ , avec } t \simeq 1,5 \text{ et } x > x_c.$$

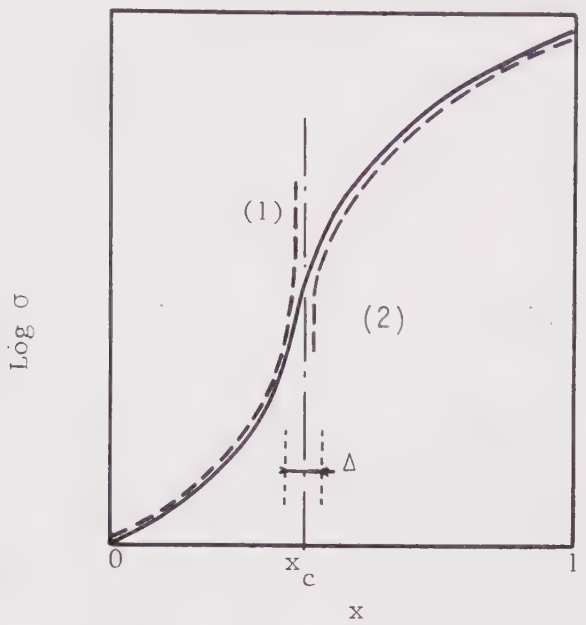
Les expressions (1) et (2) ne sont valables qu'à l'extérieur d'un domaine de transition centré sur x_c, et dont la largeur Δ dépend du rapport des deux conductivités. C'est à l'intérieur de ce domaine de transition que se fait le raccordement entre les comportements définis par (1) et (2) (figure 1).

La largeur du domaine est donnée par l'expression :

$$\Delta = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{\frac{s}{t}} \text{ avec } q = t \left(\frac{1}{S} - 1 \right), \text{ soit } S \simeq 0,6,$$

compte tenu des valeurs de q et t.

Nous ne pouvons donc calculer les valeurs des exposants critiques q et t, à partir des courbes de conductivité expérimentales obtenues sur les milieux hétérogènes réels que si $|x - x_c| >> \Delta$; par exemple si $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 10^{-3}$ alors $\Delta \simeq 6.10^{-2}$ et si $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 10^{-10}$ alors $\Delta \simeq 10^{-4}$.



(1) $\sigma(x) = \sigma_1 (x_c - x)^{-q}$

(2) $\sigma(x) = \sigma_2 (x - x_c)^{t}$

$\Delta = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^{\frac{s}{t}}$

Figure 1 : Conductivité d'un mélange à deux conductivités, $\sigma = f(\sigma_1, \sigma_2)$. (D'après Efros et Shklovskii [33]).

IV - PERCOLATION ANISOTROPE.

Nous abordons le sujet de la percolation anisotrope, car dans les matériaux que nous étudions (polymères chargés de noir de carbone conducteur), nous verrons qu'il peut exister des particules conductrices non sphériques à l'intérieur de la matrice.

Le support expérimental est toujours l'étude de la conductivité électrique dans des milieux inhomogènes et anisotropes. On peut considérer deux cas :

- soit les particules conductrices ont un tenseur de conductivité anisotrope, mais leur forme géométrique est isotrope (sphères).

- soit leur forme géométrique est anisotrope (fibres par exemple), mais leur conductivité est isotrope.

Shklovskii [24] a considéré ces deux cas. Pour le premier et de la même façon que pour le cas isotrope, on utilise un réseau cubique à l'intérieur duquel on met une fraction p de liens conducteurs mais dont les conductivités sont différentes suivant qu'ils se trouvent dans le plan $(\vec{x}, \vec{y})$ ou suivant la direction $\vec{z}$. Le principal résultat est que près du seuil l'anisotropie de la conductivité du composite s'évanouit en suivant une loi de puissance :

$$\frac{\sigma_{zz}(p)}{\sigma_{xx}(p)} = 1 + C^{te}\,(p-p_c)^{\lambda} \qquad (\text{pour } p > p_c)$$

avec $\sigma_{xx}(p) = \sigma_{yy}(p) \neq \sigma_{zz}(p)$ conductivité du composite suivant les directions $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$, et où λ est un exposant critique.

Pour le second cas le modèle est celui d'un milieu de conductivité isotrope à l'intérieur duquel on creuse par exemple des cavités ellipsoïdales. Il se ramène alors au cas précédent en faisant un changement de coordonnées qui transforme les ellipsoïdes en des sphères mais introduit une anisotropie dans la conductivité. La conductivité du composite près du seuil est alors anisotrope et devient isotrope quand p tend vers 1.

Il est à noter que dans les deux cas le seuil de percolation est le même quelque soit la direction dans laquelle on fait la mesure.

Des simulations analogiques à deux dimensions ont été faites à l'aide de papiers conducteurs [25], et de réseaux de résistances [34], ainsi que des simulations numériques à trois dimensions [26]. Dans ces dernières, il a de nouveau été utilisé la percolation de lien dans un réseau cubique avec comme caractère anisotropique le fait que les probalités d'existence de liens dans le plan $(\vec{x}, \vec{y})$ sont égales mais différentes de celle dans la direction $\vec{z}$: $p_x = p_y \neq p_z$. Il a été montré que l'écart entre le seuil de

percolation de lien d'un réseau carré, $p_{\square} = \frac{1}{2}$, et celui observé dans les plans $(\vec{x}, \vec{y})$ du réseau cubique anisotrope tel qu'il a été défini ci-dessus, peut encore s'exprimer à l'aide d'une loi de puissance :

$$p_C(R) - \frac{1}{2} = A.R^{-\ell 2} \quad \text{avec} \quad \ell_2 = 2.3 \pm 0,1 \quad ,$$

$p_C(R)$ = seuil pour la probabilité $p = p_x = p_y$ et $R = \frac{p\perp}{p}$ où $p\perp = p_z$.

Nous terminons ce bref aperçu de la percolation anisotrope par les résultats de mesures de conductivité électrique sur des polymères chargés avec des fibres de carbone conducteur. Ces expériences ainsi que des simulations numériques s'y rattachant ont été effectuées par Carmona et coll. Le matériau composite étudié est macroscopiquement isotrope, c'est-à-dire que les directions prises par les fibres sont aléatoires (ceci a été vérifié par des mesures de la susceptibilité diamagnétique dans les trois dimensions de l'espace sur les échantillons). La première remarque est que la fraction volumique de fibres nécessaire pour que la conductivité apparaisse (seuil de conductivité) est inférieure à celle qui existe avec des particules conductrices sphériques ($x_C \simeq 0,16$). Une approche géométrique utilisant un changement d'échelle et dans laquelle on suppose les fibres unidimensionnelles, c'est-à-dire que leur diamètre d est négligeable devant leur longueur ; $d << \ell$, a montré que le seuil de conductivité varie comme l'inverse du carré de la longueur des fibres [27], [28] :

$$x_C = \frac{cte}{\ell^2} \quad \text{si } d << \ell ,$$

et où x_C est la valeur seuil de la concentration volumique de fibres. Les résultats expérimentaux avec des fibres pour lesquelles $d << \ell$, sont en bon accord avec cette approche (fig. 2). Néanmoins, la fonction représentant les variations de x_C en fonction de ℓ et d quand le rapport $\frac{d}{\ell}$ tend vers 1 (cas sphérique) n'a pas encore été déterminée.

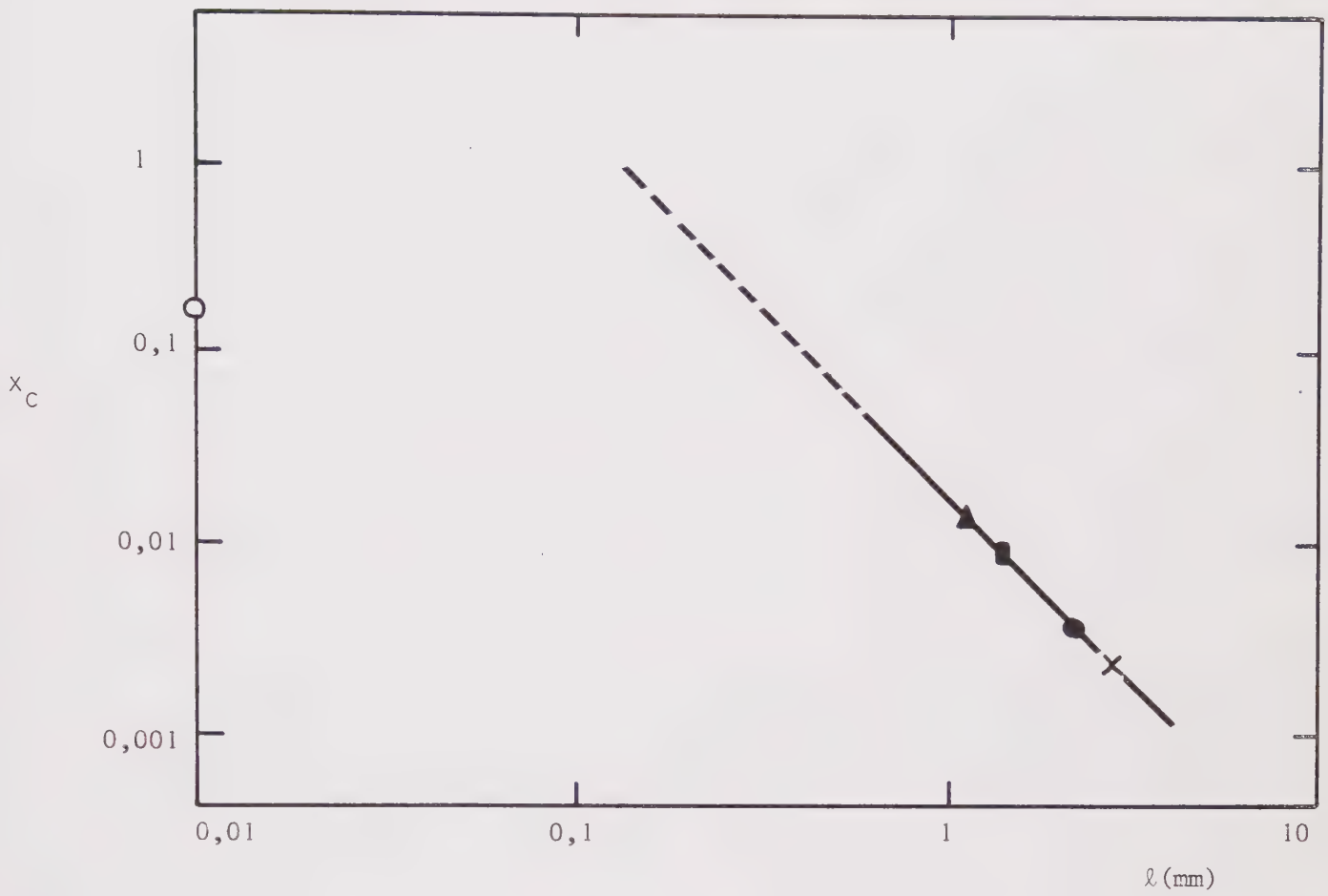


Figure 2 : Variations du seuil de conductivité en fonction de la longueur des fibres dont le diamètre est d = 10 µm. Le point (0) représente le cas de fibres dont la longueur est égale au diamètre, et qui peuvent être assimilées à des sphères. (D'après F. Carmona et coll. [28]).

Remarquons toutefois que les fibres pourraient voir localement leurs directions correlées, ce qui tendrait à constituer des amas non statistiques, comme nous l'avons observé dans le cas des poudres (cf chapitre II, § III). Dans ce cas, il est probable que ces amas seraient eux-mêmes anisotropes (faisceaux), ce qui conduirait naturellement à un abaissement du seuil puisque la longueur de ces faisceaux serait supérieure à celle d'une fibre, et à la limite, voisine de la dimension de l'échantillon.

Le comportement de la conductivité de ces composites à fibres au voisinage supérieur du seuil, peut ici encore être défini par une loi de puissance dont la valeur expérimentale de l'exposant critique est $t \simeq 3$.

Citons enfin l'article de Yamaki [29] dans lequel la méthode de calcul utilisée lors d'une simulation numérique de la conductivité de composite à fibres et à particules sphériques est détaillée. Ce calcul confirme l'abaissement du seuil observé expérimentalement par Carmona.

V - CONCLUSION

Nous avons abordé rapidement les deux théories utilisées pour le calcul de la conductivité d'un matériau composite formé d'un mélange de deux constituants, l'un conducteur et l'autre isolant.

Avec la première d'entre elles qui est la théorie du milieu effectif proposée par Bruggeman, la conductivité du composite apparait lorsque la fraction volumique de phase conductrice conductrice est supérieure ou égale à $\frac{1}{3}$. Au voisinage du seuil, les effets de moyenne de ce modèle sont trop forts, c'est ce qui explique que la valeur du seuil calculée ainsi soit différente de celles obtenues expérimentalement sur des milieux réels, et qui sont voisines de 0,20.

Le deuxième modèle qui utilise la théorie de la percolation, tient compte des chemins critiques conducteurs qui font que le seuil ainsi calculé est inférieur à $\frac{1}{3}$, sa valeur est voisine de 0,15.

Dans la dernière partie de ce chapitre, la percolation anisotrope nous a montré que des particules conductrices non sphériques abaissaient la valeur du seuil de conductivité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[1] S.R. BROADBENT and J.M. HAMMERSLEY, Proc. Camb. Phil. Soc., 53, p 629 (1957).

[2] V.K.S. SHANTE and S. KIRKPATRICK, Adv. in Physics, 20, p 325 (1971).

[3] R. ZALLEN, Proc. 13th IUPAP Conf. Stast. Phys., Haïfa, p 309 (1977).

[4] E. GUYON, Pour la Science, 60, p 14 (1982).

[5] A. CONIGLIO, H.E. STANLEY and W. KLEIN, Phys. Rev. Lett., 42, p 518 (1979)

[6] P.G. DE GENNES, J. de Phys., Coll. C3, 41, p C3-17 (1980).

[7] B. GAUTHIER-MANUEL et E. GUYON, C.R.A.S., t. 290, B 465 (1980).

[8] P.G. DE GENNES, La Recherche, 72, p 919 (1976).

[9] J.W. ESSAM, Phase Transitions and Critical Phenomena, C. Domb and M.S. Creen Edit., Acad. Press, p 203 (1972).

[10] M.F. SYKES and J.W. ESSAM, Phys. Rev., 133, A 310 (1964).

[11] G.E. PIKE and C.H. SEAGER, Phys. Rev. B, 10, 1421 (1974).

[12] J. ROUSSENQ, Thèse d'Etat, Université de Provence (1980).

[13] J. ROUSSENQ, J. CLERC, G. GIRAUD, E. GUYON and H. OTTAVI, J. de Phys. Lett., 37, L 99 (1976).

[14] V.A. VYSSOTSKY, S.B. GORDON, H.L. FRISCH and J.M. HAMMERSLEY, Phys. Rev., 124, 1566 (1961).

[15] R. ZALLEN and H. SCHER, J. Chem. Phys., 53, 3759 (1970).

[16] H.L. FRISCH, J.M. HAMMERSLEY and D.J.A. WELSH, Phys. Rev. 126, p 949 (1962).

[17] G. GIRAUD, Thèse d'Etat, Université de Provence (1980).

[18] J.W. ESSAM, Rep. Prog. Phys., 43, p 833 (1980).

[19] R. LANDAUER, Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media. AIP Conf. Proc., p 2-45 (1978).

[20] D.A.G. BRUGGEMAN, Ann. Phys., 24, p 636 (1935).

[21] R. LANDAUER, Jour. Appl. Phys., 23, p 779 (1952).

[22] S. KIRKPATRICK, Rev. Mod. Phys., 45, p 574 (1973).

[23] S. KIRKPATRICK, Phys. Rev. Lett., 27, P 1722 (1971).

[24] B.I. SHKLOVSKII, Phys. Stat. Sol (b), 85, K 111 (1978).

[25] K.S. MENDELSON and F.G. KARIORIS, J. Phys. C : Solid St. Phys., 13, P 6197 (1980).

[26] E. GUYON, J.P. CLERC, G. GIRAUD and J. ROUSSENQ, Jour. Phys., 42, p 1553 (1981).

[27] F. CARMONA, F. BARREAU, P. DELHAES and R. CANET, J. Phys. Lett., 41, L 531 (1980).

[28] F. CARMONA, P. DELHAES, F. BARREAU, D. ORDIERA, R. CANET et L. LAFEYCHINE, Rev. Chim. Mini., 18, p. 498 (1981).

[29] J. YAMAKI, O. MAEDA and Y. KATAYAMA, Rev. Elect. Com. Lab., 26, p. 616 (1978).

/30/ H. OTTAVI, J. CLERC, G. GIRAUD, J. ROUSSENQ, E. GUYON and C.D. MITESCU, J. Phys. C, 11, 1311 (1978).

/31/ F.F.T. de ARAUJO and J.M. ROSENBERG, J. Phys.D : Appl. Phys., 9, 1025 (1976).

/32/ G. FUG, R. CANET and P. DELHAES, C.R.A.S., 287, B, 5 (1978).

/33/ A.L. EFROS and B.I. SHKLOVSKII, Phys. Stat. Sol. (b), 76, 475 (1976).

/34/ R. BLANC, C.D. MITESCU et G. THEVENOT, J. de Phys. 41, 387, (1980).

CHAPITRE II

MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU POLYISOPRENE CHARGE AVEC UN NOIR DE CARBONE CONDUCTEUR. INFLUENCE DE LA DISPERSION DES PARTICULES DE NOIR SUR LA CONDUCTIVITE

Nous avons mesuré la conductivité électrique d'un mélange de deux matériaux. L'un est un isolant ; polyisoprène, et l'autre est un conducteur ; noir de carbone. Cette conductivité est interprétée à l'aide de la théorie de la percolation. Nous redéfinissons la notion de mélange, car il a une très grande influence sur le comportement de la conductivité.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Deux méthodes différentes pour la mise en oeuvre des mélanges ont été essayées, la première utilise des solvants de la matrice polymère et la deuxième nécessite un mélangeur à cylindres chauffants.

I.1. Utilisation des solvants

Le polymère est dissout dans un de ses solvants (alcool éthylique pour le Plastiflex, toluène pour le polyisobutylène, diméthylformamide pour le polyfluorure de vinylidène (PVF_2)), à une température supérieure à l'ambiante afin d'augmenter le taux de dissolution, puis les particules conductrices (noir de carbone, particules métalliques) sont introduites dans le récipient contenant la solution. La préparation de la solution et la dispersion du conducteur à l'intérieur, sont effectuées à l'aide d'un agitateur magnétique. Le temps de mélange pour les solutions contenant un noir de carbone est de l'ordre de 12 heures. Puis la solution est étendue dans un récipient de grande surface

et légèrement chauffée afin d'évaporer le solvant. Le film de composite obtenu est coupé en petits morceaux qui sont mis à l'intérieur d'une cloche à vide, dans laquelle une pompe à palettes maintient un vide primaire pendant une journée, on espère ainsi extraire le solvant résiduel. Des plaques de différentes épaisseurs, dans lesquelles des échantillons vont être découpés, sont obtenues par pressage entre deux plaques en inox poli, séparées par des cales rectifiées d'épaisseurs calibrées (de 0,4 mm à 2 mm). La pression est de l'ordre de 5.10^5 Pa et la température de pressage est voisine du point de fusion de la matrice ($T_{pressage} \simeq 190°$ C lorsque la matrice isolante est du PVF_2).

Inconvénients de la méthode :

- le volume de composite obtenu est faible,
- très mauvaise dispersion du noir de carbone ; dans les solvants les particules s'agglomèrent et un temps de mélange plus important n'y remédie pas,
- stratification très importante du film obtenu après évaporation dans le cas de particules métalliques,
- impossibilité d'obtenir un dégazage total du solvant ; lors du pressage il y a création de cavités à l'intérieur du film,
- rejets de solvant importants,
- temps d'exécution trop long.

Avantage de la méthode :

- ne nécessite qu'un appareillage simple.

Ce procédé a finalement été abandonné au profit du procédé de mélange décrit ci-dessous.

I.2. Utilisation d'un mélangeur à cylindres chauffants

Les mélangeurs ouverts à cylindres chauffants sont essentiellement constitués de deux cylindres, dont les axes de rotation sont parallèles. La largeur de l'entrefer qui les sépare est réglable. Ils sont mis en rotation grâce à un moteur électrique (comportant un variateur de vitesse) et par l'intermédiaire d'une boite d'engrenages. Les cylindres peuvent tourner soit à la même vitesse, on peut alors faire du calandrage, soit à des vitesses différentes, dans ce cas il y a friction de la matière travaillée et c'est de cette façon qu'il peut y avoir un mélange efficace de plusieurs substances. En effet, il se forme au niveau de l'entrefer un bourrelet de matière (fig. 1), qui tourne sur lui-même, et qui est constamment renouvelé par la matière accrochée aux cylindres. C'est dans ce bourrelet que le mélange s'effectue, du fait du brassage des constituants engendré par les forces de cisaillement. Enfin l'ensemble est chauffé par des résistances électriques placées à l'intérieur des cylindres.

Les échantillons de polyisoprène chargé avec du noir conducteur (Corax L) ont été réalisés de cette façon par le Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc (L.R.C.C.). Au polyisoprène est incorporé du péroxyde de dicumyle, qui est l'agent de réticulation, puis le noir conducteur. Le temps de mélange est compris entre 25 et 30 mn et la température est égale à 70° C. On obtient ensuite des plaques de matériau par moulage.

Au laboratoire nous avons réalisé des mélanges avec une matrice isolante en polyfluorure de vinylidène (PVF_2), et avec le même noir que précédemment, aucun autre ingrédient n'est ajouté. Le processus de mélange s'effectue en deux temps :

- mélange de la poudre de polymère avec le noir à l'aide d'un mélangeur à poudres (Turbula) pendant environ 4 heures.

- le mélange résultant est utilisé comme matière première dans le mélangeur à cylindres. Le temps de mélange est de l'ordre de 15 minutes, et la température de 200° C. Des plaques sont ensuite obtenues par pressage à 190° C, de la même manière que lors de l'utilisation des solvants.

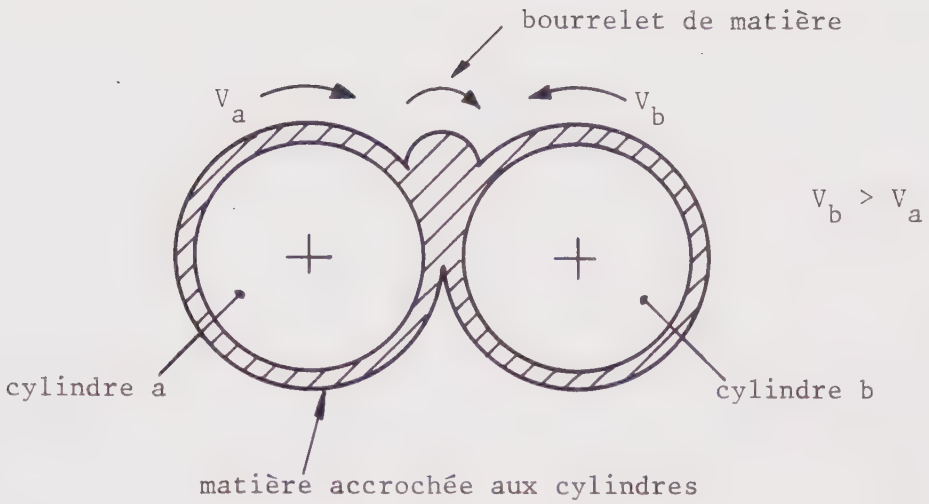


Figure 1 : Mélange sur cylindres chauffants.

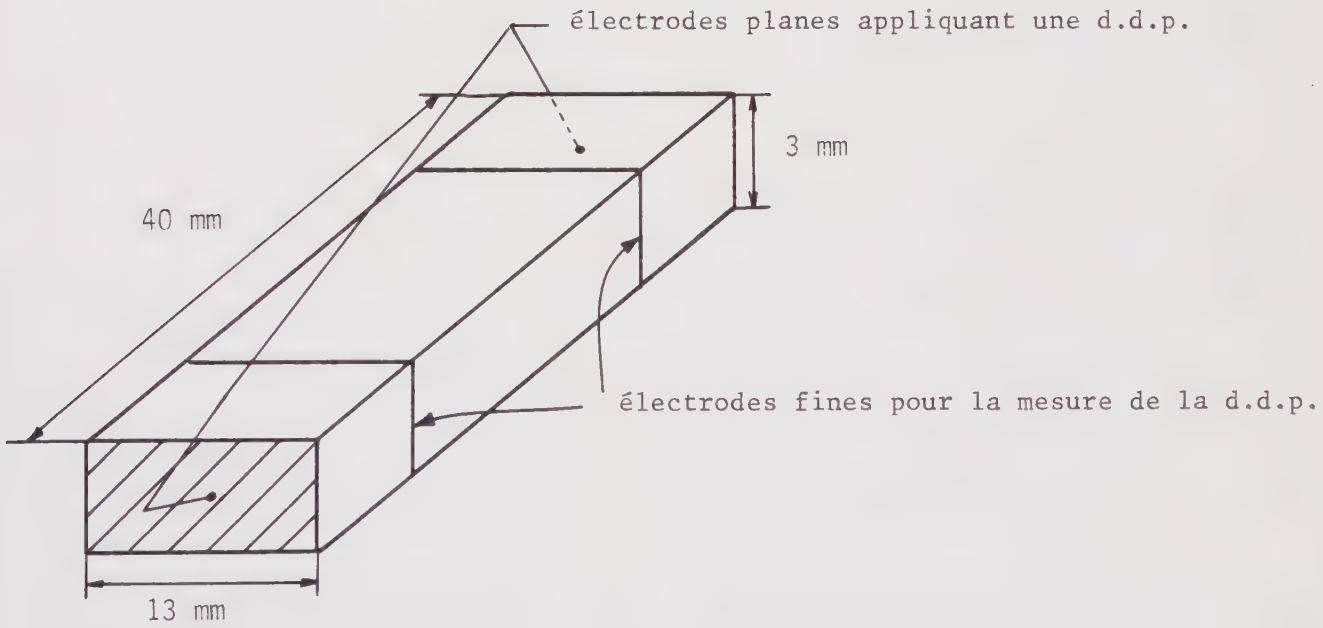


Figure 2 : Echantillons utilisés pour les mesures de conductivité avec la méthode des "4 points".

Le mélangeur à cylindres ne présente pas les inconvénients inhérents à l'emploi des solvants.

II - MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les mesures de conductivité électrique des polymères chargés ont été faites à température ambiante, et de deux manières suivant la valeur de la résistance à mesurer.

II.1. Mesure des faibles résistances

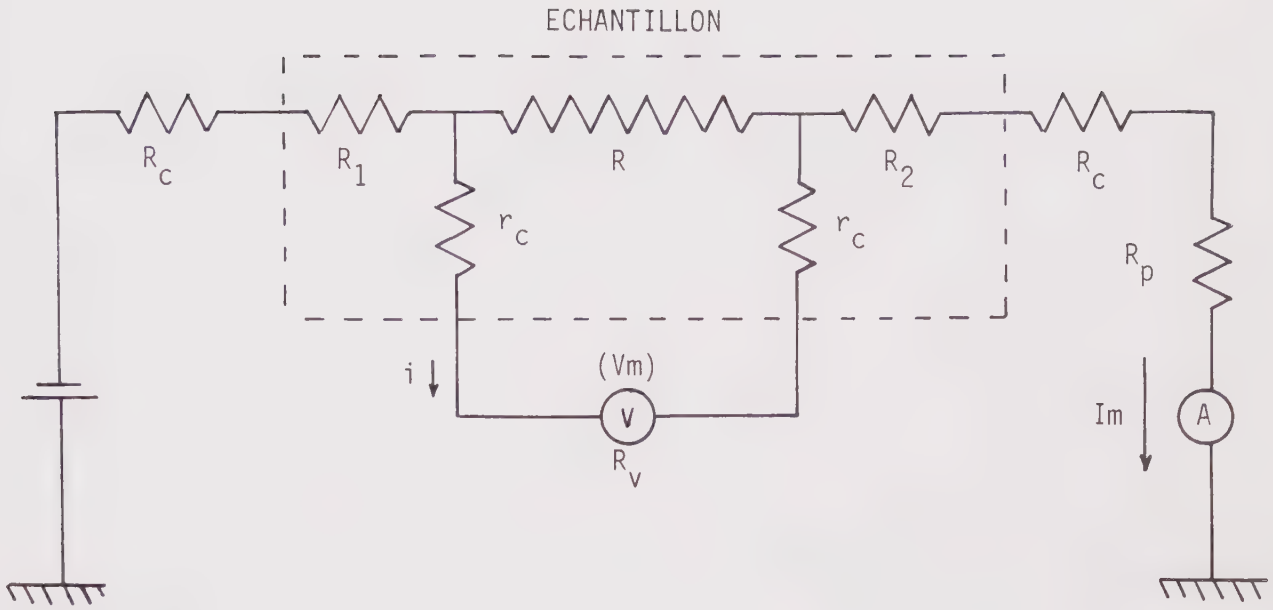
Pour les échantillons présentant une faible résistance, nous avons utilisé la méthode des "quatre points", afin de minimiser l'effet des résistances de contact. Les échantillons employés sont des parallélépipèdes ayant les dimensions suivantes (3 mm, 13 mm, 40 mm). Dessus ont été peintes quatre électrodes avec de la laque à l'argent (fig. 2). Deux de ces électrodes servent à amener le courant à l'échantillon, et les deux autres sont utilisées pour mesurer une différence de potentiel.

Le principe de la mesure est décrit sur la figure 3, la résistance R qui nous intéresse est celle du matériau compris entre les deux électrodes fines dont l'écartement est connu. On voit aisemment que les deux valeurs Im et Vm données respectivement par l'ampéremètre A et le voltmètre V, fournissent la valeur de R quelles que soient les résistances de contact, en effet :

$$R(Im-i) = (2\,r_C + R_V)i \implies i = \frac{R}{2\,r_C + R_V + R}\,Im$$

Les résistances de contact r_C, et la résistance R de l'échantillon, sont négligeables devant l'impédance d'entrée R_V du voltmètre, nous pouvons écrire :

$$i \simeq \frac{R}{R_V}\,Im$$



. R = résistance à mesurer

. R_v = résistance d'entrée du voltmètre

. R_c et r_c = résistances de contact

. R_1 et R_2 = résistances des portions de l'échantillon à l'extérieur des électrodes centrales

. R_p = résistance de protection

.Figure 3 : Principe de la mesure " 4 points ".

et finalement :

$$Vm = R_V \, i = R_V \, \frac{R}{R_V} \, Im$$

$$\Longrightarrow \boxed{R = \frac{Vm}{Im}}$$

II.2. Mesure des résistances élevées

Pour les échantillons dont la résistance est très supérieure à celle du voltmètre, nous n'utilisons pas la méthode précédente. Nous appliquons une tension continue connue sur l'échantillon, et nous mesurons l'intensité qui le traverse.

II.3. Appareils utilisés

La tension continue est délivrée par une alimentation stabilisée "Férisol (type CF 400A, 0-30V), ou "Oltronix" (N288, 0-2,5KV).

Les tensions sont mesurées à l'aide d'un multimètre numérique "Métrix" (MX 515).

Les intensités sont aussi mesurées à l'aide du multimètre précédent, sauf dans le cas des très faibles courants (< 10 µA), où nous utilisons un électromètre "Tullamore" (Mod. VT-2). Dans ce dernier cas, l'ensemble du circuit électrique doit être blindé afin d'éviter les perturbations d'origines extérieures.

II.4. Etude de la courbe de conductivité

Les résultats des mesures de conductivité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone ont été reportés sur la figure 4.

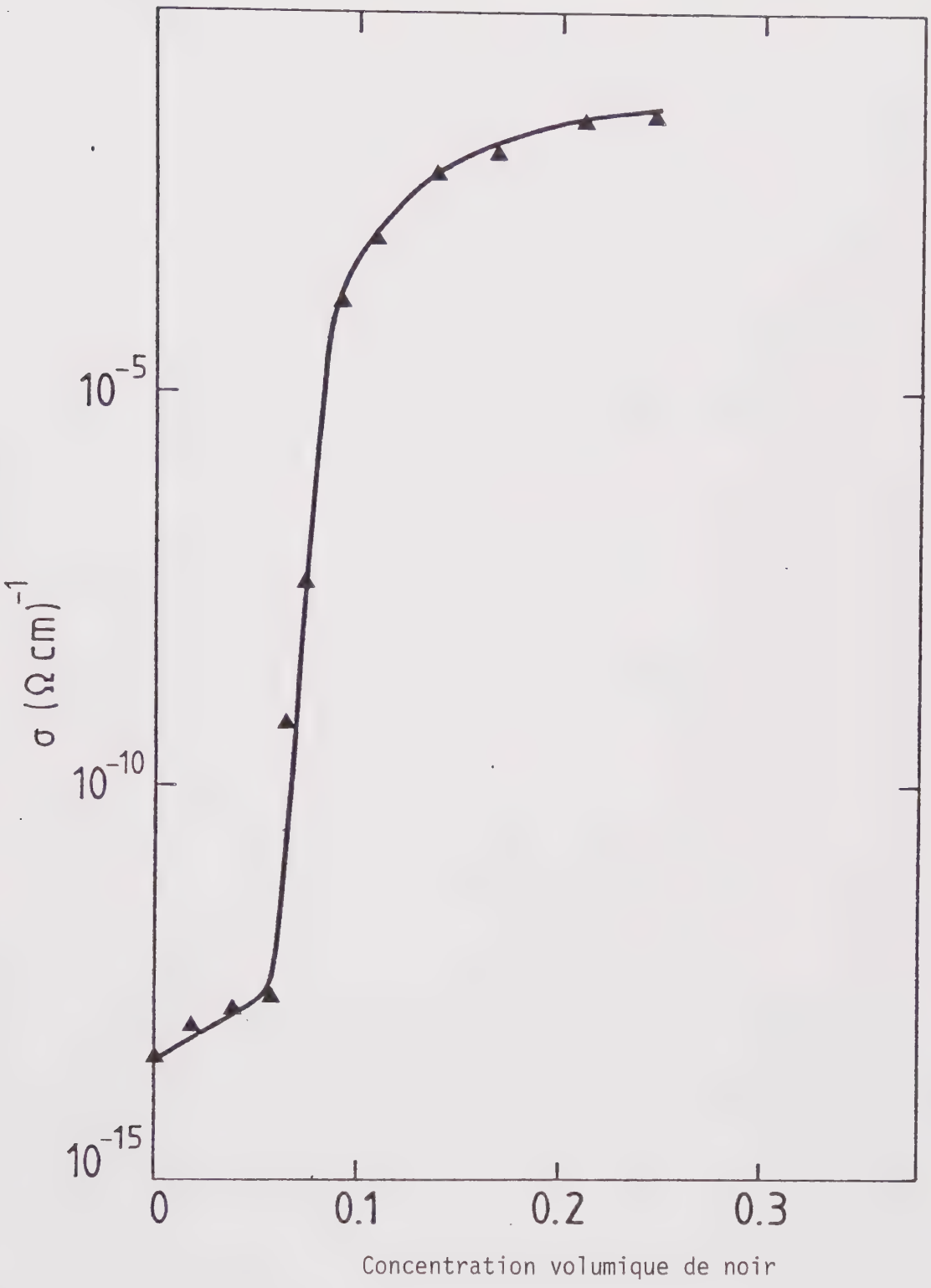


Figure 4 : Conductivité du polyisoprène chargé de noir de carbone conducteur, en fonction de la concentration volumique x de noir.

a) Calculs des fractions volumiques de noir

La fraction volumique de noir, notée x, est définie par :

$$x = \frac{\text{volume de noir dans l'échantillon}}{\text{volume total de l'échantillon}} = \frac{v_n}{v_T}$$

avec v_T = volume de noir dans l'échantillon + volume de la matrice isolante dans l'échantillon = $v_n + v_m$.

Soient ρ_n la masse volumique intrinsèque des particules de noir, et ρ_m celle de la matrice (polyisoprène + peroxyde).

On peut écrire :

$$(1) \qquad x = \frac{v_n}{v_n + v_m} = \frac{m_n}{m_n + \frac{\rho_n}{\rho_m} m_m}$$

où m_n et m_m sont respectivement les masses de noir et de matrice isolante (polyisoprène + additifs) employées lors de la préparation des mélanges. Après les opérations de mélange et de moulage des plaques, la perte de masse constatée est négligeable, ce qui signifie que la totalité des constituants est présente dans le produit fini.

Valeurs numériques :

. $\rho_n = 2,0\ g/cm^3 \pm 0,1\ g/cm^3$ (masse volumique moyenne des noirs [1])

. $\rho_m = 0,98\ g/cm^3 \pm 0,01$ (mesure de la masse volumique du matériau non chargé avec du noir ; chapitre III).

. m_n et m_m variables suivant les mélanges. La mesure des masses des constituants est précise ; $\frac{\delta m}{m} < 2.10^{-3}$. En effet, d'une part nous n'employons pas moins de 5 g de noir par mélange, et donc une masse encore plus importante de polymère, d'autre part l'appareil de mesure qui est utilisé (balance Mettler PC 4400) donne le centigramme.

Un calcul simple d'incertitude permet d'évaluer l'erreur expérimentale commise sur la fraction volumique de noir présente dans le polymère chargé. Cette incertitude est naturellement fonction de la fraction x de noir ; pour $x = 0,10$, $\delta x = 0,005$.

b) Description de la courbe de conductivité

La forme de la courbe de conductivité du polyisoprène chargé de noir conducteur, en fonction de la fraction volumique de noir, montre clairement l'existence d'une transition isolant-conducteur. La conductivité varie brutalement d'environ treize ordres de grandeur, pour une variation de concentration de noir très faible (environ 1 %). La fraction volumique de noir au voisinage de laquelle se produit cette transition est appelée le "seuil de conductivité" pour le matériau composite étudié. Au-dessous du seuil, la conductivité varie peu en fonction de la fraction volumique de noir. Au-dessus du seuil, elle continue à croitre légèrement. On verra ci-après que l'on pourra interpréter ce comportement critique à l'aide des résultats de la théorie de la percolation.

c) Détermination du seuil de conductivité

Les invariants introduits dans le paragraphe II du premier chapitre nous ont conduits à définir une fraction volumique critique ($x_c = 0,16$) dans le cas de la percolation de site. C'est à l'aide de ce type de percolation que l'on peut modéliser la conductivité d'un matériau constitué de particules conductrices sphériques qui sont distribuées de façon aléatoire au sein d'une matrice parfaitement isolante. Dans ce cas la fraction volumique critique peut aussi s'appeler le seuil de conductivité. Pour des concentrations de particules inférieures au seuil, la conductivité du composite est nulle, ses variations au-dessus du seuil sont décrites par la loi suivante :

$\sigma \propto (x - x_c)^t$ où l'exposant t est de l'ordre de 1,5.

La notion de seuil expérimental de conductivité introduit dans le b) précédent est assez imprécise, car la courbe de conductivité ne présente pas de discontinuité, et la transition s'étale sur un intervalle de concentration de 1 à 2 %. Il est donc nécessaire de choisir les critères qui permettent de définir le seuil expérimental de conductivité.

On peut être limité par le manque de sensibilité des appareils de mesure utilisés. Si les plus faibles conductivités mesurables sont supérieures à celles de la phase isolante, la courbe obtenue ne sera pas complète. Elle ne commencera que pour une certaine fraction volumique de noir, qui sera alors considérée comme le seuil de conductivité.

Figure 5 : Variations des rapports $\frac{\sigma}{\sigma_D}$ et $\frac{\sigma}{\sigma_C}$ en fonction de la fraction volumique de noir (x) (σ = conductivité du polyisoprène chargé de noir, σ_D = conductivité du polyisoprène sans noir et σ_C = conductivité de noir).

Nous avons reporté sur la figure 5 avec des échelles linéaires, les variations des rapports $\frac{\sigma}{\sigma_D}$ et $\frac{\sigma}{\sigma_C}$ en fonction de la fraction volumique de noir x, σ représente la conductivité du mélange polyisoprène + noir de carbone, $\sigma_D = (2,5 \pm 0,5)10^{-14} (\Omega cm)^{-1}$, celle du diélectrique (polyisoprène) et $\sigma_C = 6 \pm 2 (\Omega cm)^{-1}$, celle de la phase conductrice (noir de carbone).

La première de ces deux courbes, $\frac{\sigma}{\sigma_D}$, est pratiquement linéaire quand $x < 0,06$, avec une pente de l'ordre de 120. La formule de Landauer (chapitre I) développée au voisinage de $x = 0$ et pour des conductivités très différentes ; $\sigma_D << \sigma_C$, prévoit une variation linéaire de la conductivité :

$$\sigma \simeq \sigma_D (1 + 3x) \text{ pour } x << 1 \text{ et } \frac{\sigma_D}{\sigma_C} << 1.$$

La pente expérimentale est supérieure à la pente théorique, la même remarque pourra être faite au sujet de la constante diélectrique de ces matériaux pour x voisin de 0 (chapitre III). L'agglomération des particules de noir (objet de la fin de ce chapitre ainsi que du chapitre III), en est responsable.

Lorsque la fraction de noir x devient supérieure à 0,06, la courbe $\frac{\sigma}{\sigma_D}$ semble diverger, le seuil de conductivité est donc supérieur à 0,06 ; $x_C > 0,06$.

La deuxième courbe, $\frac{\sigma}{\sigma_C}$, ne prend des valeurs appréciables dans cette échelle linéaire que pour une valeur de x supérieure à 0,08. Le seuil de conductivité est donc inférieur à 0,08 ; $x_C < 0,08$.

Finalement, cette détermination du seuil nous conduit à la valeur expérimentale suivante :

$$0,06 < x_C < 0,08.$$

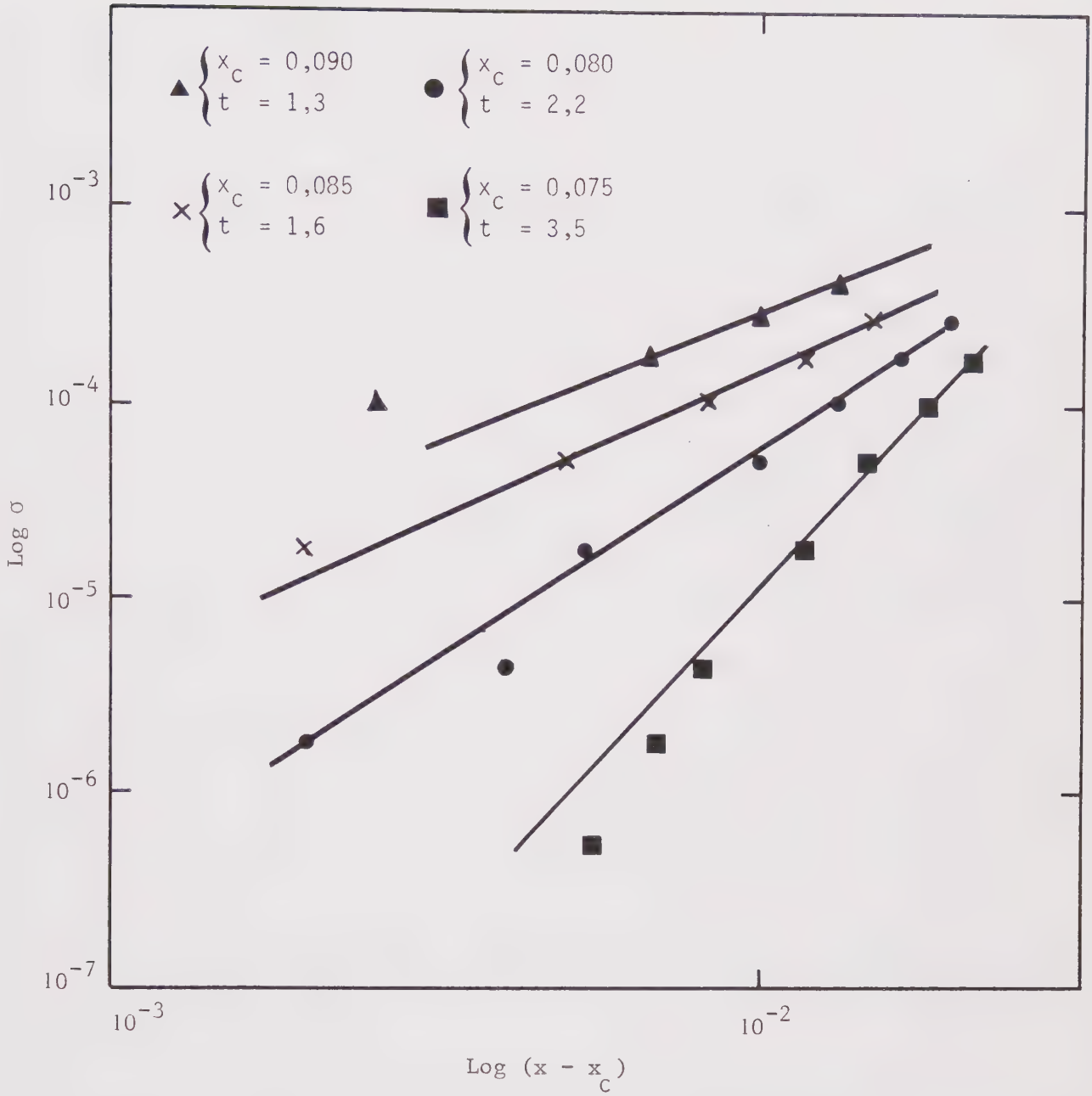


Figure 6 : Calcul de l'exposant critique t et du seuil de conductivité.

En calculant la valeur de l'exposant critique t, défini par $\sigma \propto (x-x_c)^t$ (cf. chapitre I), on arrive aux conclusions suivantes (fig. 6) :

$$\begin{cases} 1,3 < t < 3,5 \\ 0,075 < x_c < 0,090. \end{cases}$$

On peut enfin reporter les expressions $(\frac{\sigma}{\sigma_D})^{-1/q}$ et $(\frac{\sigma}{\sigma_C})^{\frac{1}{t}}$ en fonction de la fraction volumique x de noir (fig. 7), on doit alors théoriquement obtenir des droites de pentes égales à -1 dans le premier cas et 1 dans le deuxième cas. L'intersection entre le prolongement de la partie linéaire de ces courbes avec l'axe des abcisses, donne les valeurs des seuils qui dépendent des valeurs choisies pour les exposants q et t.

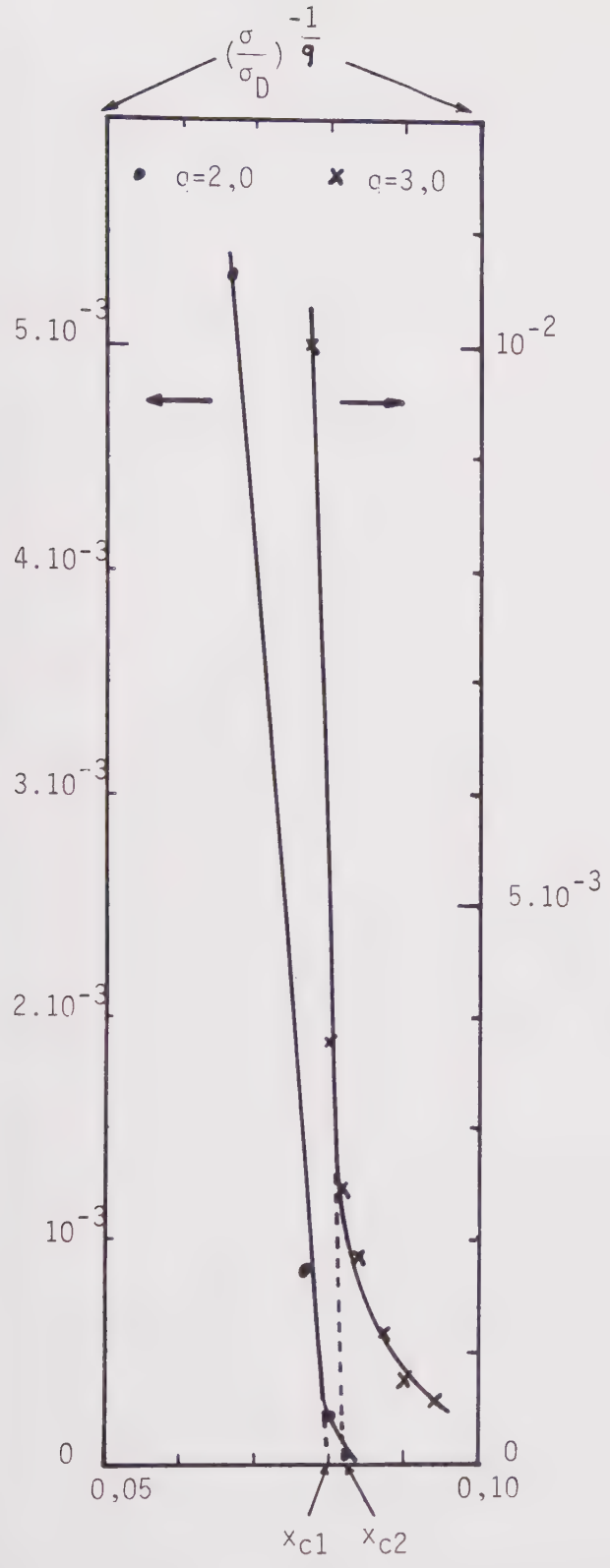
On obtient ainsi (fig. 7) :

. pour q = 2, x_{C1} = 0,080 et pour q = 3, x_{C2} = 0,082,
. pour t = 3, x_{C3} = 0,077 et pour t = 1,7, x_{C4} = 0,083.

Pour q = 1, valeur voisine de la valeur théorique, les points expérimentaux dont nous disposons ne s'alignent pas, d'où l'incapacité à déterminer un seuil correspondant.

Quelle que soit la méthode de calcul du seuil, l'incertitude sur sa valeur est importante. Le domaine de transition dans laquelle la conductivité passe du comportement en $(x_c-x)^{-q}$ au dessous du seuil à celui en $(x-x_c)^t$ au dessus du seuil a une largeur $\Delta = (\frac{\sigma_D}{\sigma_C})^{\frac{s}{t}} \simeq 10^{-6}$. Cette faible valeur de la largeur nous assure d'être à l'extérieur de ce domaine lors du calcul du seuil, c'est-à-dire à des concentrations pour lesquelles les lois de puissance sont valides (cf. chapitre I).

Les causes de l'incertitude sur la valeur du seuil sont donc autres ; erreurs expérimentales, distribution aléatoire des particules de noir non parfaire (homogénéisation, agglomération).



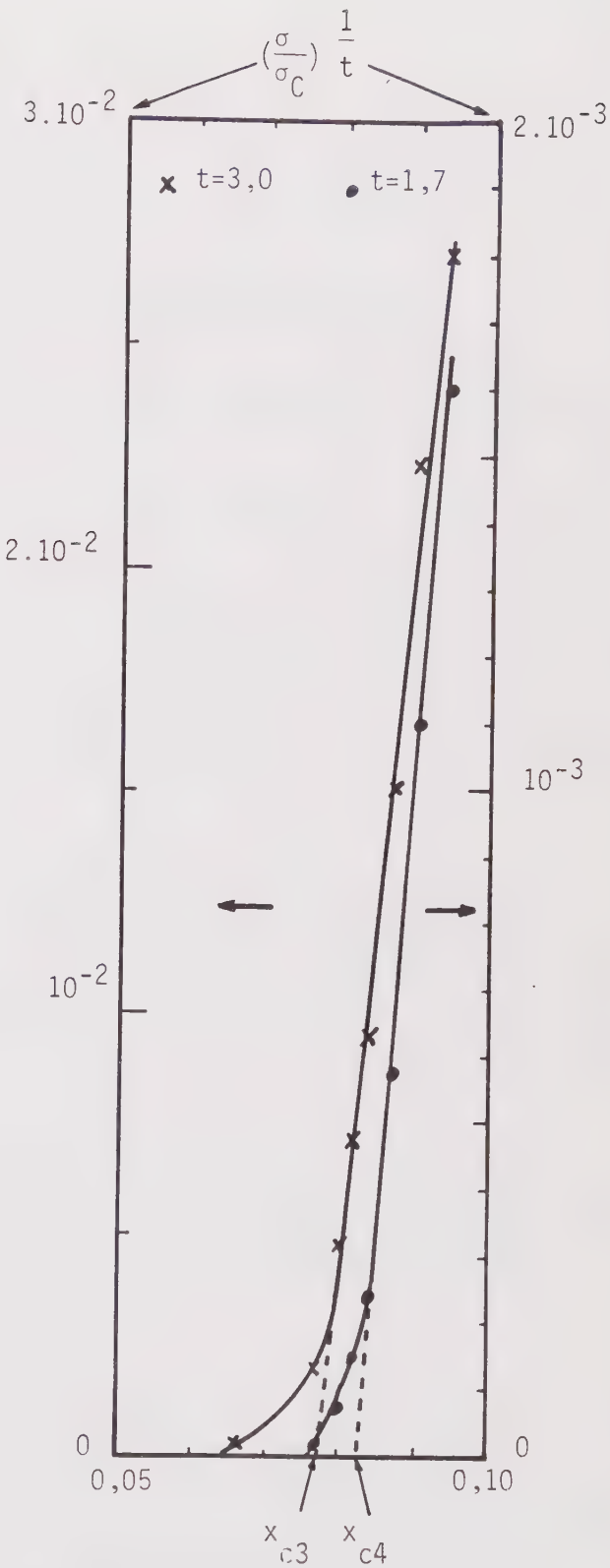


Figure 7 : Calcul du seuil de conductivité à l'aide des comportements critiques de la conductivité au-dessous du seuil ($\sigma(x) = \sigma_D (x_c - x)^{-q}$), et au-dessus du seuil ($\sigma(x) = \sigma_C (x - x_c)^{t}$).

III - DISCUSSIONS DES RESULTATS

III.1. Origines de la faible valeur du seuil de conductivité

a) La théorie de la percolation est-elle applicable à nos matériaux ?

Ces dernières années, la conductivité électrique en courant continu de systèmes physiques analogues à nos matériaux, a été interprétée à l'aide de la théorie de la percolation. Citons par exemple les mélanges de microsphères isolantes et conductrices [5], les polymères chargés avec des particules métalliques [6] ou avec un noir conducteur [7]. Il est donc légitime de penser que la conductivité de nos matériaux est aussi interprétable à l'aide de cette théorie.

En particulier le seuil de conductivité doit avoir une valeur voisine de 0,16 (cf. Chapitre I). La conductivité de nos échantillons de polyisoprène chargé de noir montre un seuil de conductivité voisin de 0,08, valeur qui est inférieure d'environ 50 % à celle prévue par la théorie.

Il existe donc une différence entre nos matériaux réels et les milieux modèles qui sont utilisés dans la théorie de la percolation isotrope. C'est cette différence qui est définie et caractérisée dans la suite de ce chapitre et dans le chapitre III.

b) Origines de la faible valeur du seuil.

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, cette faible valeur du seuil peut avoir deux origines :

- soit nous sous-estimons du point de vue de la conductivité électrique la fraction volumique de noir ;

- soit nous sommes dans un cas de percolation anisotrope, pour lequel on sait que les seuils de conductivité peuvent être inférieurs à 0,16 (chapitre I).

c) Justifications physiques des deux hypothèses précédentes

Le phénomène physique qui peut justifier dans nos matériaux, la validité de la première des hypothèses précédentes, est la présence "d'agglomérats poreux" (fig. 8). Ces agglomérats seraient constitués de particules de noir de carbone, et les cavités inter-particulaires ne seraient pas remplies par la matrice de polyisoprène, mais simplement par de l'air. Cela justifierait d'une part la présence d'une porosité, et d'autre part le fait que nous sous-estimons du point de vue de la conductivité, la fraction volumique de noir, de la même manière que des billes de verre argentées sont assimilées à des billes en argent pour les faibles courants.

Ces agglomérats poreux n'ont aucune raison d'être parfaitement sphériques, on peut donc s'attendre à ce que la faible valeur du seuil soit due en partie à un effet de percolation anisotrope, ce qui justifie notre seconde hypothèse.

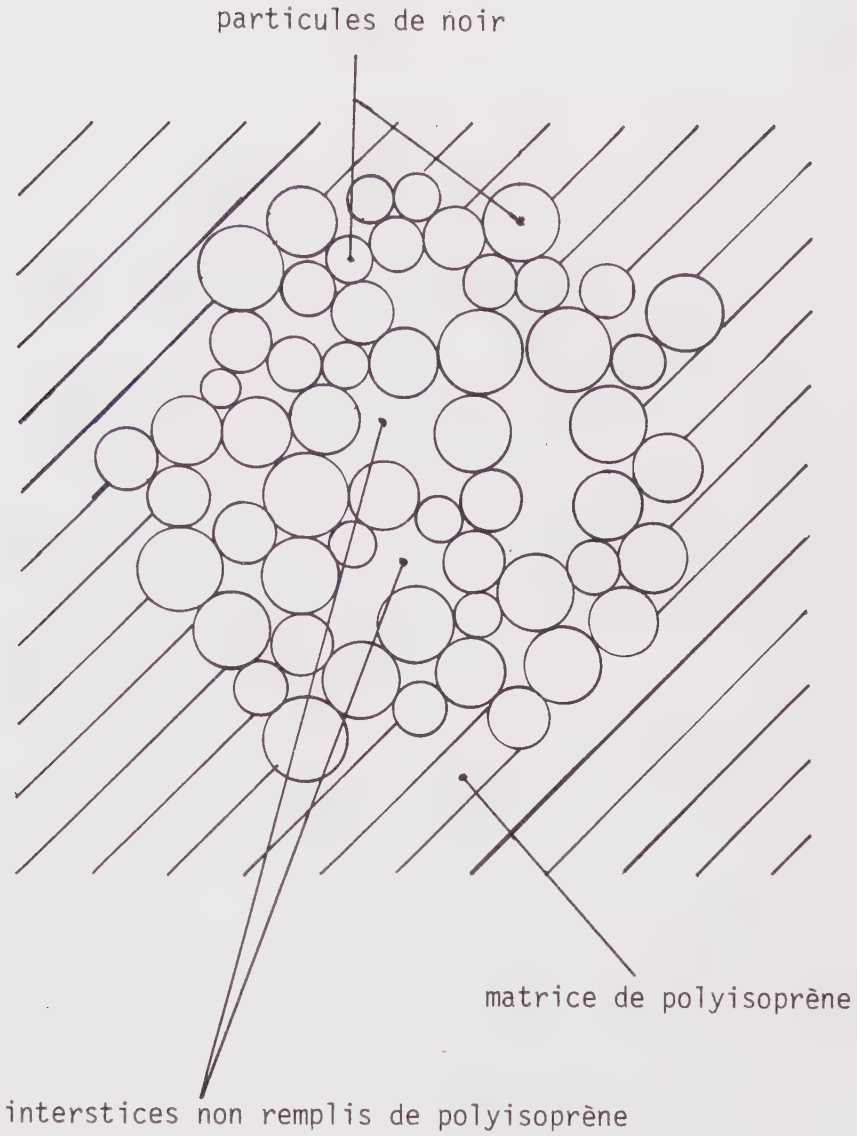


Figure 8 : Agglomérat poreux de noir de carbone. Le volume de l'agglomérat est supérieur à celui du noir qui le compose.

III.2. Origine des agglomérats poreux

a) Aspects de la poudre de noir de carbone

Le noir utilisé se présente sous la forme d'une poudre très fine , à l'intérieur de laquelle sont présents des agglomérats de différentes tailles, les plus gros peuvent être de l'ordre du millimètre. L'observation de cette poudre au microscope (fig. 9), montre que les particules de noir dont le diamètre moyen est compris entre 400 Å et 500 Å, n'existent pratiquement pas à l'état non aggloméré. Ces agglomérats ne peuvent être détruits que par l'action de contraintes mécaniques.

b) Comportement des agglomérats lors du mélange

La poudre de noir de carbone a été incorporée au polyisoprène sur le mélangeur à cylindres chauffants, on a vu qu'il y a formation d'un bourrelet de matière dans lequel existent des forces de cisaillement. Les plus gros agglomérats présents dans la poudre sont donc brisés en agglomérats plus petits, qui doivent être brisés à leur tour. Ce phénomène doit se poursuivre théoriquement jusqu'à l'obtention des particules de noir. On conçoit alors que le temps de mélange est un paramètre important, la conductivité du matériau obtenu en dépendra fortement. Si les agglomérats présents dans la poudre de noir ne sont pas totalement brisés lors du mélange, la matrice de polyisoprène ne peut pas pénétrer à l'intérieur. Il s'agit donc d'agglomérats poreux tels que nous les avons définis précédemment. Leur présence à l'intérieur de nos échantillons semble probable si l'on se réfère à la faible valeur du seuil de conductivité obtenue, leur mise en évidence et leur caractérisation font l'objet du troisième chapitre.

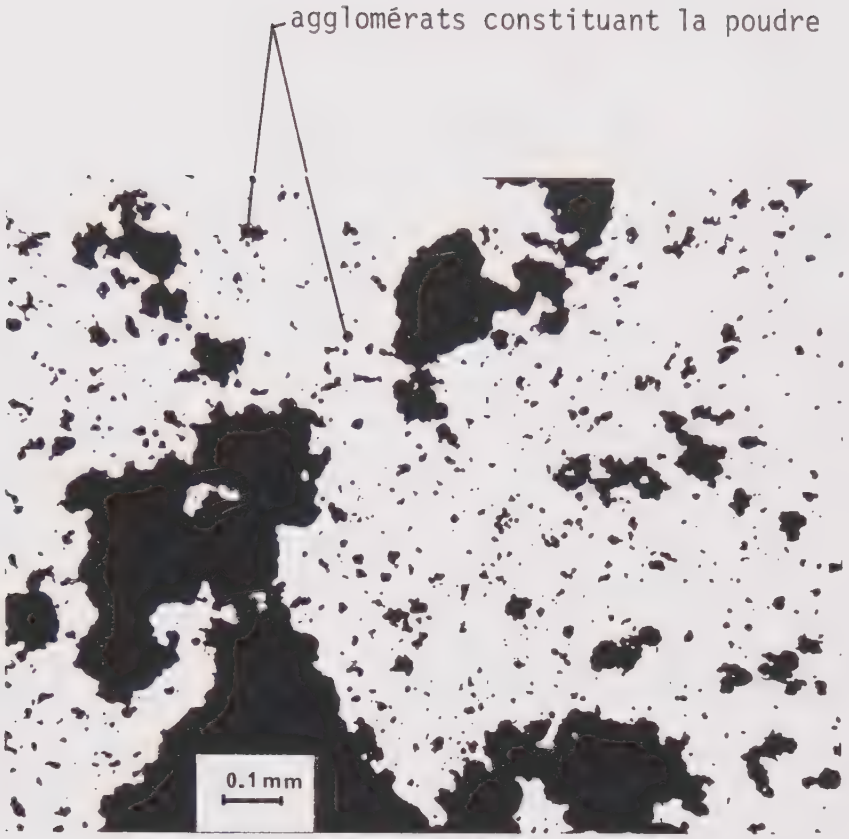


Figure 9 : Micrographie de la poudre de noir de carbone utilisée, on peut observer qu'elle se présente sous la forme d'une poudre constituée d'agglomérats de particules individuelles de noir.

III.3. Distinctions entre un mélange homogène et un mélange aléatoire

Nous allons définir deux types de mélange, en restant dans le cas le plus simple, qui de plus est celui qui nous concerne, c'est à dire un mélange de deux constituants seulement.

a) Définition d'un mélange homogène

Nous supposons toutes les particules de noir identiques ; leur volume est égal à v_p. Nous disposons (par la pensée) ces particules à l'intérieur de la matrice de polymère, de telle façon que chacunes soient entourées d'un volume v_m de matrice. Le volume $v = v_p + v_m$ peut avoir une forme quelconque, sur la figure 10, nous le prenons sous la forme d'un cube de coté a tel que : $a^3 = v$. Nous allons relier v_m, à la fraction volumique x de noir dans le mélange.

Soit V le volume total du mélange considéré, avec :

$V = V_p + V_m$ où V_p est le volume total des particules et V_m celui de la matrice. On définit alors la fraction volumique de particules par :

$$x = \frac{V_p}{V_p + V_m}$$

Soit N le nombre total de particules dans le mélange, on a :

$V_p = N.v_p$, et on définit v_m par : $V_m = N.v_m$.

Nous avons représenté sur la figure 11 les variations de v_m en fonction de x, il s'agit d'une droite, on peut en effet écrire :

$v_m = v - v_p$ avec $v_p = x.v$

d'où

$v_m = v(1 - x)$.

Nous venons de définir ce que nous pensons être un mélange homogène.

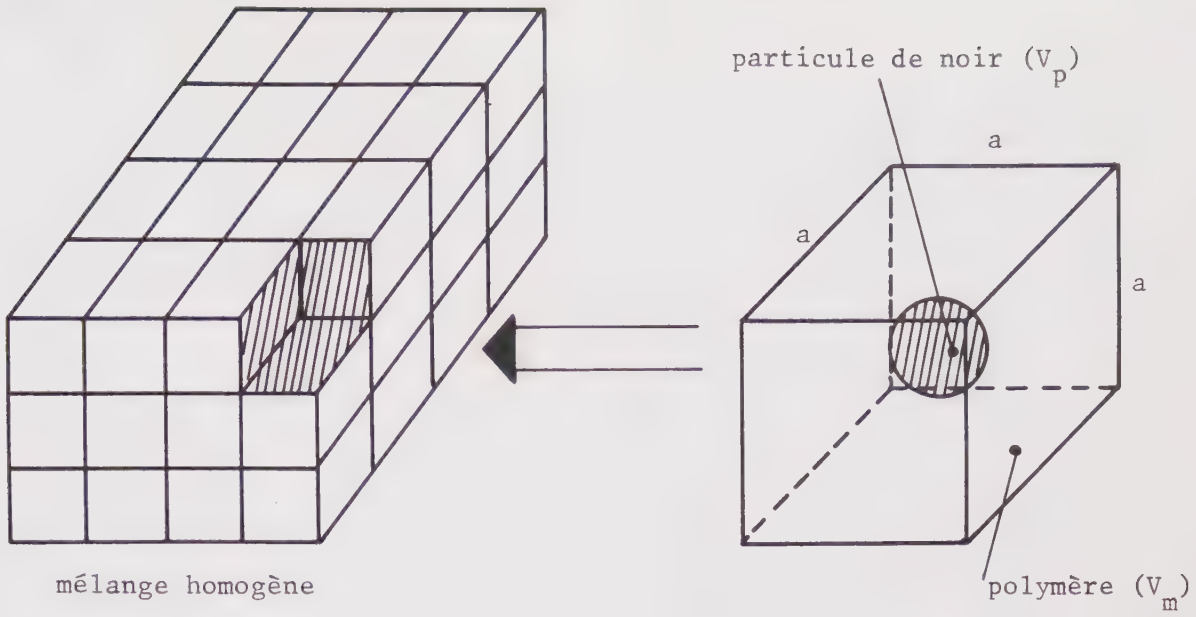


Figure 10 : Cellule élémentaire définie dans le mélange homogène.

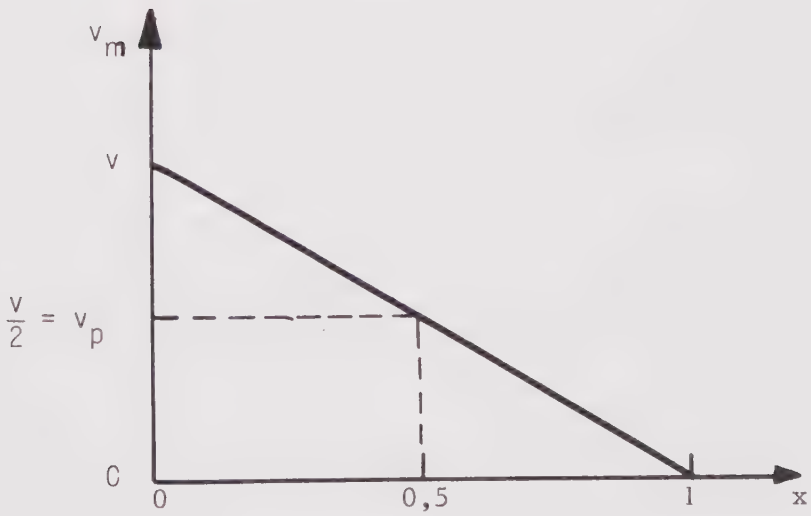


Figure 11 : Variation de v_m, volume de matrice entourant chaque particule, en fonction de la fraction volumique de particules dans le cas d'un mélange homogène.

Nous pouvons remarquer que quelque soit le volume du mélange supérieur au volume v ($v = v_p + v_m$), il contient toujours les mêmes proportions de constituants indépendamment de la région du mélange où nous avons pris l'échantillon.

b) Définition d'un mélange aléatoire

Nous définissons un repère orthonormé à l'intérieur de la matrice, nous tirons trois coordonnées de façon aléatoire, et nous plaçons une particule de noir au point défini par ces trois coordonnées. Nous recommençons jusqu'à obtenir la fraction volumique de particules désirée. Nous avons construit un mélange aléatoire.

Une représentation d'un tel mélange, limité à deux dimensions, a été faite à l'aide d'un ordinateur, et est reportée sur la figure 12.

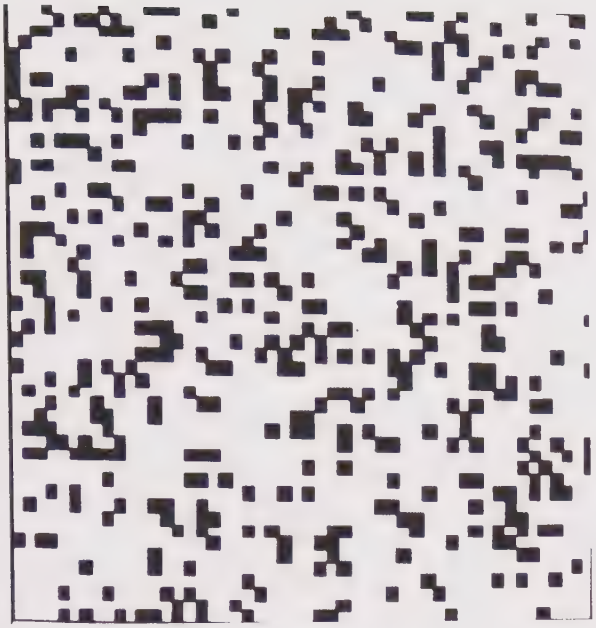
c) Différences entre les deux mélanges

Dans un mélange aléatoire, il existe de nombreuses particules qui sont connectées les unes aux autres pour former des agglomérats statistiques (amas dans la théorie de la percolation), qu'ils ne faut surtout pas confondre avec les agglomérats poreux. Leurs origines sont complétement différentes.

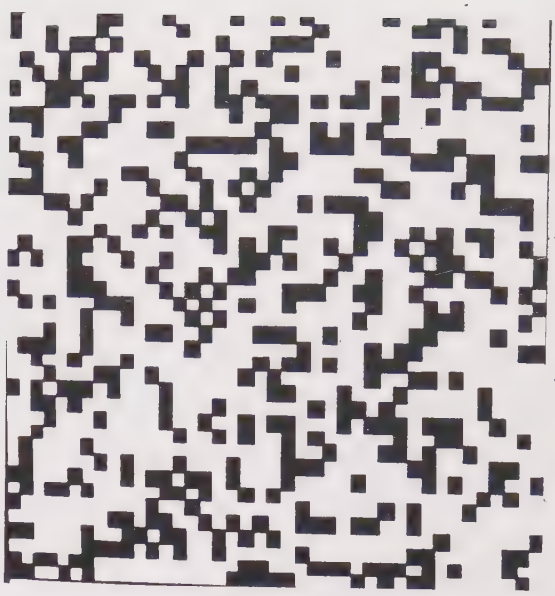
Dans un mélange homogène, les agglomérats statistiques n'existent pas. En effet, le volume v_m entourant chaque particule n'est jamais nul (figure 1), sauf dans le cas trivial où $x = 1$; les particules ne sont donc jamais en contact.

III.4. Influence du type de mélange sur la conductivité

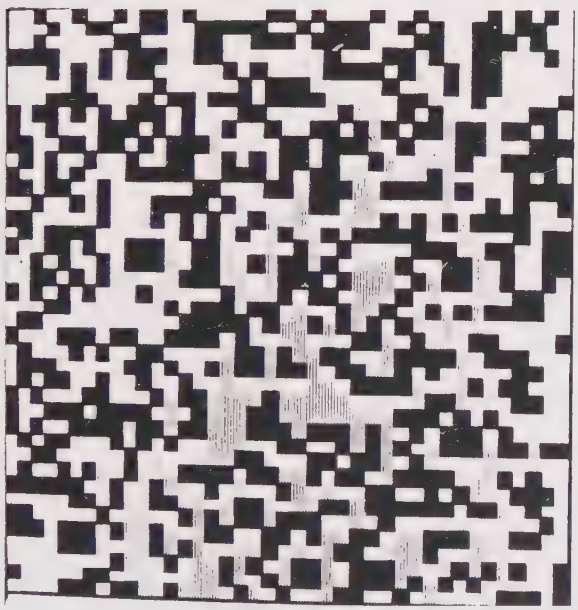
Dans un mélange aléatoire, la taille des agglomérats statistiques augmente avec la fraction volumique de particules, et il se crée ainsi des chemins conducteurs. C'est ce qui justifie un seuil de conductivité aussi faible que 0,16.



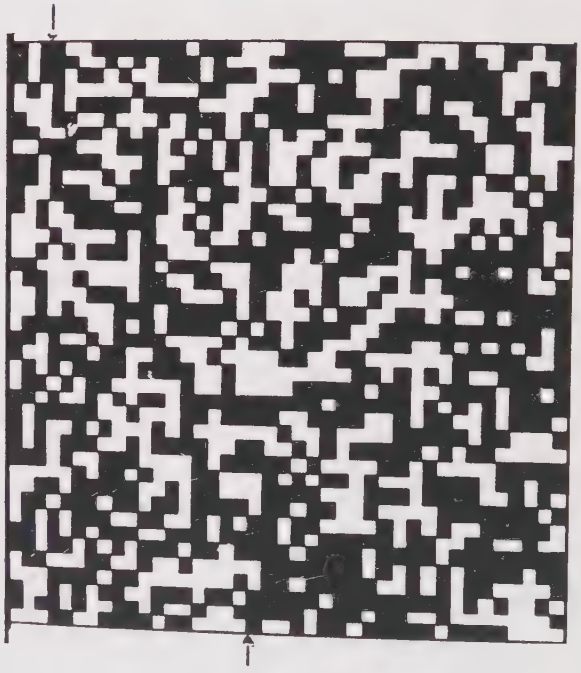
12 A : p = 0,20



12 B : p = 0,30



12 C : p = 0,40



12 D : p = 0,55

Figure 12 : Mélange aléatoire à deux dimensions. Un site occupé est représenté par un carré noir, p est la probabilité qu'un site soit occupé.

En revanche dans un mélange homogène, puisqu'il n'y a aucun contact entre particules quelle que soit leur concentration, le seuil de conductivité sera égal à 1. En réalité, il peut exister des phénomènes annexes, tel que l'effet tunnel, qui font que le seuil de percolation est inférieur à 1, même dans un mélange homogène parfait.

Dans nos matériaux de polyisoprène chargé avec du noir de carbone conducteur, on peut espérer briser les agglomérats poreux en augmentant le temps de mélange. Mais on va aussi briser les agglomérats statistiques, c'est à dire "homogénéiser" le mélange, au risque de trouver des seuils de conductivité supérieurs au seuil théorique qui est égal à 0,16.

L'influence des conditions de mélange a été observée sur deux échantillons de polyisoprène chargé avec la même concentration de noir, seules les méthodes de mélange sont différentes. Pour l'un des matériaux, le mélange a été effectué sur un mélangeur à cylindres pendant 30 mn, pour l'autre, il a été utilisé un mélangeur interne et le temps de mélange est de 12 mn 30. L'écart entre les deux conductivités est significatif :

$$\text{mélangeur à cylindres} : \sigma \simeq 2.10^{-3}\ (\Omega.\text{cm})^{-1}$$

$$\text{mélangeur interne} : \sigma \simeq 7.10^{-7}\ (\Omega.\text{cm})^{-1}$$

Le mélangeur interne a donné un mélange plus homogène que celui fourni par le mélangeur à cylindres, et avec un temps de mélange inférieur.

Il serait très intéressant de faire une étude systématique de la conductivité d'un polymère chargé avec des particules conductrices, pour différentes concentrations en particules, pour différents temps de mélange, et pour chaque type de mélangeur. On devrait alors observer une translation de la courbe de conductivité vers les x croissants, quand le mélange s'homogénise.

Une telle étude peut aboutir à une caractérisation supplémentaire de l'état de dispersion du noir conducteur à l'intérieur de la matrice de polymère simplement en calculant la position du seuil de conductivité.

IV - AUTRES MATERIAUX MONTRANT UNE CONDUCTIVITE DE TYPE PERCOLATIF

Le polyisoprène chargé avec un noir conducteur n'est pas un cas particulier, il n'est en effet pas le seul matériau à montrer une conductivité de type percolatif. Nous avons mentionné d'autres composites présentant la même propriété dans le paragraphe III du présent chapitre (réf. [5], [6] et [7], nous donnons ci-dessous deux autres exemples.

IV.1. Conductivité du PVF_2 chargé de noir conducteur

Ce matériau, PVF_2 chargé de noir conducteur, qui a été mis en oeuvre dans notre laboratoire à l'aide d'un mélangeur à cylindres chauffants (comme il est décrit dans le paragraphe I du présent chapitre), possède une matrice isolante qui n'est plus un élastomère puisqu'il s'agit du polyfluorure de vinylidène, mais le noir conducteur est toujours le Corax L de Dégussa. Nous avons reporté sur la figure 13 la conductivité électrique mesurée à l'aide de la méthode des "4 points", en fonction de la concentration volumique de noir. La courbe présente un seuil comme celui observé sur la courbe de conductivité du polyisoprène chargé.

Le seuil de conductivité semble être compris dans l'intervalle $]0{,}10 - 0{,}12[$, il est donc lui aussi inférieur au seuil théorique $X_c^{th} = 0{,}16$. Le problème de l'agglomération des particules de noir semble donc être présent dans cet autre matériau composite.

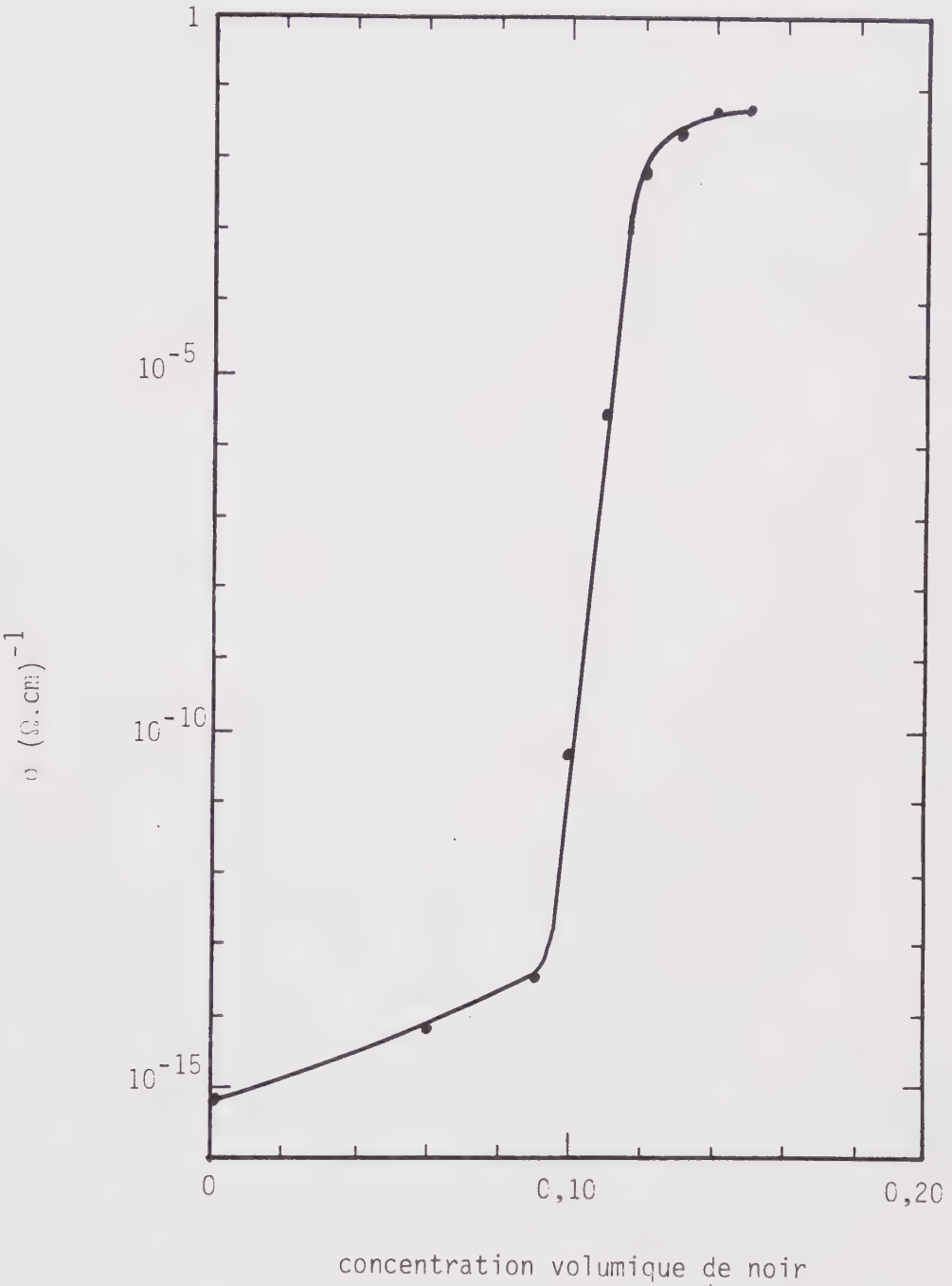
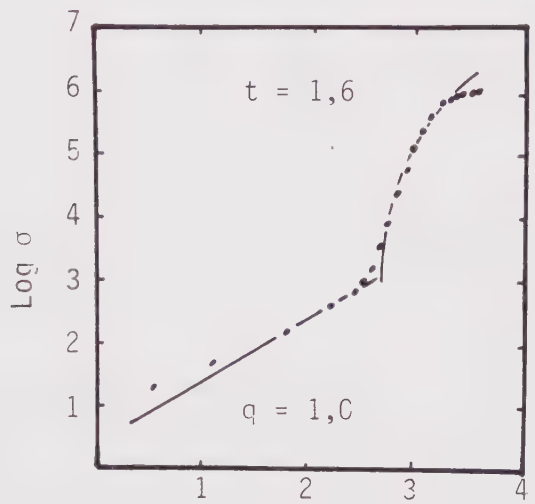


Figure 13 : Conductivité du polyfluorure de vinylidène (PVF_2) chargé de noir de carbone conducteur, en fonction de la concentration volumique de noir.

IV.2. Conductivité du polyacétylène dopé

Le polyacétylène dopé avec de l'iode constitue un polymère conducteur intrinsèque, c'est à dire qu'il ne s'agit pas d'un polymère isolant auquel nous avons adjoint des particules conductrices ; ce n'est donc pas un composite. Nous avons reporté sur la figure 14 la conductivité du polyacétylène dopé avec de l'iode en fonction de la concentration en iode (d'après Enkelmann et coll. [3]).



$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0 \, (C-C_c)^t \; ; \; C > C_c \\ \sigma = \sigma_1 \, (C_c-C)^{-q} \; ; \; C < C_c \end{cases}$$

Figure 14 : Dépendance de la conductivité électrique du polyacétylène dopé avec I_2 en fonction de la concentration C en iode (nombre d'unité I par unité CH). Les traits pleins représentent la conductivité prévue par la théorie de la percolation dont les équations sont données ci-dessus. (D'après Enkelmann et coll. [3]).

Les auteurs de l'article [3] pensent qu'il est possible d'expliquer le comportement de la conductivité de ce polymère à l'aide de la théorie de la percolation ; sur la figure 14 on observe en effet un seuil et en son voisinage le comportement de la conductivité semble pouvoir être représenté par les relations issues de cette théorie.

Si cette hypothèse est juste, cela prouve que la théorie de la percolation peut s'appliquer non seulement à la conductivité, des mélanges (isolant + conducteur) qui sont des milieux proches des modèles théoriques de la percolation, mais aussi à la conductivité des matériaux plus complexes tels que les polymères conducteurs intrinsèques.

V - CONCLUSIONS

L'étude de la conductivité du polyisoprène chargé avec un noir conducteur, en fonction de la fraction volumique de noir, a montré qu'il était possible de caractériser l'état de dispersion des particules de noir, par de simples mesures de la conductivité. Celle-ci est en effet très dépendante de la structure des agglomérats de noir à l'intérieur de la matrice de polymère. Nous avons été conduits à différencier un mélange homogène d'un mélange aléatoire, qui donnent deux comportements de la conductivité électrique très différents.

Nous devons donc caractériser la dispersion du noir dans nos matériaux, et en particulier déterminer si nous avons un mélange homogène ou aléatoire.

La théorie de la percolation peut s'appliquer à la conductivité des matériaux composites tels que le polyisoprène chargé avec un noir conducteur, et à la conductivité de matériaux qui ne sont pas des composites comme les polymères conducteurs intrinsèques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[1] J.B. DONNET and A. VOET, "Carbon Black", Marcel Dekker Inc., New York (1976).

[2] A.L. EFROS and B.I. SHKLOVSKII, Phys. Stat. Sol. (b), 76, 475 (1976).

[3] V. ENKELMANN, G. LEISER, M. MONKENBUSCH, W. MULLER and G. WEGNER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 77, 111 (1981).

[4] S.M. AHARONI, J. Appl. Phys., 43, 2463 (1972).

[5] H. OTTAVI, J. CLERC, G. GIRAUD, J. ROUSSENQ, E. GUYON and C.D. MITESCU, J. Phys. C, 11, 1311 (1978).

[6] F.F.T. de ARAUJO and J.M. ROSENBERG, J. Phys. D : Appl. Phys., 9, 1025 (1976).

[7] G. FUG, R. CANET et P. DELHAES, C.R.A.S., 287, B, 5 (1978).

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DISPERSION DU NOIR DE CARBONE CONDUCTEUR A L'INTERIEUR DE LA MATRICE DE POLYISOPRENE

Nous avons vu dans le chapitre précédent, qu'il peut exister à l'intérieur de la matrice de polyisoprène deux types d'agglomérats de particules de noir, dont les origines sont très différentes.

Il y a d'une part les "agglomérats statistiques" issus de la distribution aléatoire des particules. Ce sont eux qui sont étudiés à l'aide de la théorie de la percolation, et qui fournissent la valeur du seuil de conductivité qui est voisine de 0,16.

Il y a d'autre part les "agglomérats poreux" qui sont des fragments des agglomérats qui préexistent dans la poudre de noir avant le mélange. En leur intérieur il existe alors des cavités inter-particulaires où la matrice de polymère est absente. En plus leur forme peut ne pas être sphérique, d'où deux phénomènes :

porosité des agglomérats $\Longrightarrow$ fraction volumique fictive de noir supérieure à la fraction volumique réelle du point de vue de la conductivité électrique.

non sphéricité des agglomérats $\Longrightarrow$ abaissement de la valeur du seuil théorique de conductivité (percolation anisotrope).

Ces deux phénomènes liés à la présence des agglomérats poreux, peuvent rendre compte de la valeur expérimentale du seuil, inférieure d'environ 50 % à la valeur théorique.

Nous nous sommes donc proposés de rechercher l'existence de ces agglomérats poreux et de caractériser leur porosité et leurs formes moyennes.

I - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

I.1. Observation du polyisoprène chargé de noir à l'aide d'un microscope électronique à balayage

Des échantillons de polyisoprène chargé avec des concentrations de noir différentes ont été fracturés dans l'azote liquide afin d'obtenir des surfaces nettes. La dispersion des particules de noir de carbone sur ces surfaces est alors représentative de celle de ces mêmes particules à l'intérieur de la matrice de polymère.

Les figures 1 et 2 représentent de telles surfaces, elles appartiennent à des échantillons de polyisoprène chargés respectivement avec des fractions volumiques de noir $x = 0{,}020$ et $x = 0{,}094$. Elles ont été obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage Hitachi S 700 du L.C.R.

Sur le cliché qui représente le polyisoprène chargé avec 2 % de noir, on remarque la présence dans la matrice de particules de noir individuelles, ainsi que celle des agglomérats. Ces particules individuelles et ces agglomérats sont isolés les uns des autres par la matrice. D'ailleurs la conductivité électrique de cet échantillon est pratiquement identique à celle de la matrice seule, ce qui confirme l'absence de chemins conducteurs dus aux contacts entre particules (particules individuelles et agglomérats).

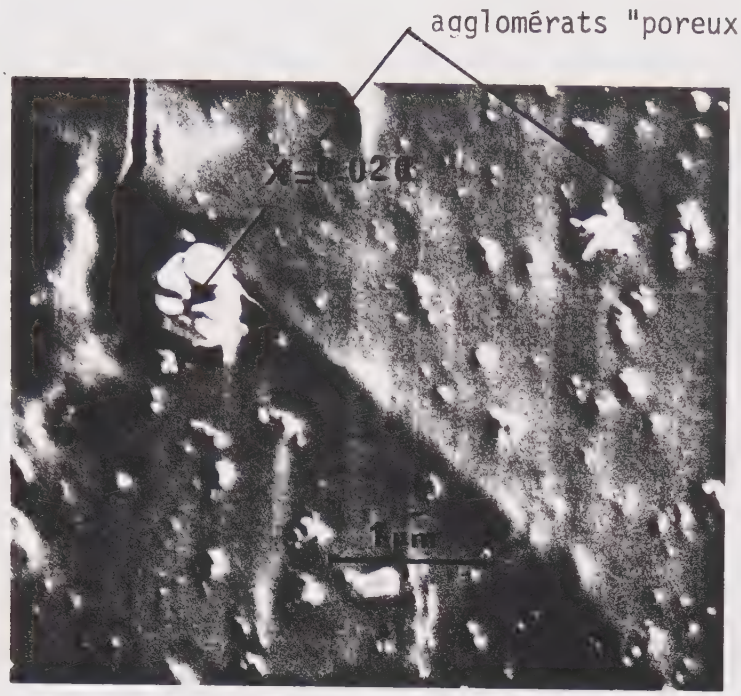


Figure 1 : Micrographie d'un échantillon de polyisoprène chargé avec 2 % de noir.

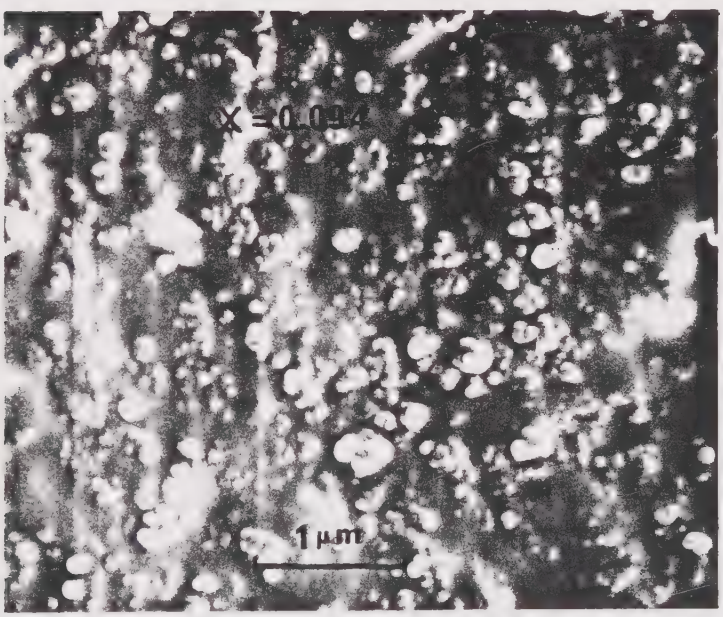


Figure 2 : Micrographie d'un échantillon de polyisoprène chargé avec 9,4 % de noir.

Sur le deuxième cliché, celui du matériau chargé avec 9,4 % de noir, on remarque une multitude d'agglomérats qui semblent connectés les uns aux autres. La conductivité de cet échantillon est bien supérieure à celle de la matrice seule, ce qui est normal puisque sa concentration volumique de noir est plus grande que la valeur du seuil de conductivité. On est donc assuré de la présence de chemins conducteurs, et donc de celle des agglomérats statistiques.

I.2. Existence des agglomérats poreux

A l'aide d'une simulation numérique du matériau chargé (celle utilisée dans le dernier chapitre pour l'étude de la constante diélectrique), nous calculons le nombre moyen S de particules dans les agglomérats statistiques. Pour une fraction volumique de particules égale à 0,020, c'est à dire dans le cas d'un problème de percolation de site avec une probabilité p = 0,033 qu'un site soit actif (on rappelle que la concentration volumique $x = f.p$ où f est le facteur de remplissage ; f = 0,60), on obtient la valeur suivante :

$$S(0,033) = 1,10 \pm 0,04$$

Ce résultat porte sur 17 estimations effectuées sur un réseau cubique qui comporte : $(14)^3 = 2744$ sites possibles.

Soit P_n la probabilité d'avoir un agglomérat qui contient n particules (ou n sites actifs), pour la concentration volumique de particules x = 0,020. Si l'on suppose que toutes les particules sont réparties dans seulement deux types d'agglomérats, ceux qui ne sont composés que d'une seule particule , et ceux qui ont n particules. Alors le nombre moyen de particules par agglomérat s'écrit :

$$S(0,033) = 1 \cdot P_1 + n \cdot P_n$$

avec : $P_1 + P_n = 1$ car chaque particule est obligatoirement dans l'un des deux types d'agglomérats d'après l'hypothèse. On a donc :

$$P_n = \frac{S(0,033) - 1}{n - 1}$$

pour p = 0,033 qui équivaut à une concentration X = 0,020. Comme S(0,033) = 1,10, on obtient successivement ; $P_2 = 0,10$, $P_3 = 0,05$, $P_4 = 0,033$ ... On remarque donc que pour cette concentration la probabilité d'obtenir des agglomérats statistiques de quelques particules devient très vite petite. De plus dans le cas réel, toutes les tailles d'agglomérats peuvent exister simultanément, de ce fait les probabilités P_n réelles sont encore inférieures à celles calculées ci-dessus.

Dans le polyisoprène chargé avec une fraction volumique de noir de carbone égale à 2 %, les agglomérats statistiques sont donc réduits à l'état de particules isolées. Seuls quelques uns doivent comporter deux à trois particules. L'étude au microscope électronique d'un tel matériau (figure 1) montre la présence de nombreux agglomérats, certains d'entre eux peuvent même comporter plus d'une dizaine de particules. Ce sont alors vraisemblablement des agglomérats résiduels de la poudre de noir, puisque leur origine statistique est à éliminer. Il s'agit donc des agglomérats poreux précédemment définis. Nous pouvons calculer leur taille moyenne compte tenu du grandissement ; elle se situe aux environs de 2000 Å. Bien entendu il ne s'agit là que d'une évaluation approximative, puisque l'on ne prend en compte que quelques agglomérats qui ne sont pas forcement représentatifs de l'ensemble.

Dans le polyisoprène chargé avec 9,4 % de noir, l'étude au microscope électronique (figure 2) ne permet pas de tirer des conclusions quant à la présence des agglomérats poreux. Néanmoins, le mode de préparation étant le même pour tous les échantillons, il est pratiquement certain qu'ils existent aussi dans ce matériau plus chargé.

II - ETUDE PAR DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X

II.1. But de cette caractérisation

L'existence des agglomérats poreux étant démontrée, nous avons voulu caractériser ces agglomérats : dimensions, porosité, et éventuellement déterminer leur forme.

La diffusion centrale des rayons X permet de remonter au rayon de giration électronique des particules diffusantes. Pour que cette diffusion centrale soit observable, il faut que les densités électroniques de la matrice et des particules soient différentes. Cette technique permet de déterminer des tailles de particules de quelques angströms à quelques centaines d'angströms en étudiant la courbe de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion, nous y reviendrons plus en détails dans la suite.

Les échantillons étudiés sont principalement ceux qui ont une concentration volumique de noir égale à 2 %, il existe deux raisons à ce choix. La première est l'absence quasi certaine d'agglomérats statistiques, les corps diffusants sont donc soit des particules individuelles de noir, soit des agglomérats poreux. La deuxième concerne la relative simplicité de la courbe de diffusion enregistrée, son interprétation ne pose pas trop de problèmes. Nous pouvons alors calculer le rayon de giration électronique moyen des agglomérats poreux, ce qui nous donne un ordre de grandeur de leurs dimensions.

Les échantillons de concentrations en noir supérieures (4 %, 6 %) donnent des courbes de diffusion complexes, et leur interprétation devient difficile voire impossible. De plus, la présence certaine des deux types d'agglomérats, poreux et statistiques, ne permet pas de conclure.

II.2. Présentation de la diffusion centrale des rayons X

Nous ne faisons pas un exposé détaillé de cette théorie, nous donnons simplement les étapes du calcul et les principaux résultats qui en sont issus. Pour plus de détails, nous renvoyons au livre de A. GUINIER [1].

a) Hypothèses

Il existe deux hypothèses importantes dans cette théorie :

1 - on suppose qu'il existe un grand nombre de particules diffusantes,

2 - il faut que la concentration des particules soit faible afin d'éviter les phénomènes d'interférences inter-particulaires.

b) Enoncé des résultats

Des conditions précédentes on déduit que l'intensité observée est une intensité moyenne qui est la somme de toutes celles diffusées par les différentes particules.

Nous supposons que la densité électronique des particules, notée ρ, et celle de la matrice, notée ρ_0, sont uniformes. On introduit alors le pouvoir diffusant d'une particule ; c'est le nombre d'électrons libres, diffusant indépendamment, qui produisent dans les conditions de l'expérience le même effet que l'objet. C'est encore le rapport des mesures des rayonnements diffusés par l'objet et par l'électron libre.

Le pouvoir diffusant peut être calculé exactement dans le cas de particules qui ont des formes simples (sphères, cylindres, disques ...). Soient $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ les vecteurs d'ondes de l'onde incidente et de l'onde diffusée (figure 3), et $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$, avec $|\vec{S}| = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement X.

Pour des particules sphériques de rayon "a", le pouvoir diffusant par particule s'écrit :

$$(1) \quad I(S) = \left[(\rho - \rho_o) \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 \right]^2 \left(3 \frac{\sin(2\pi aS) - 2\pi aS \cos(2\pi aS)}{(2\pi aS)^3} \right)^2$$

Cette formule ainsi que celles relatives aux cylindres, disques, ... sont lourdes et compliquées, et de plus les particules diffusantes sont rarement des sphères ou des cylindres parfaits. Il a alors été établi une formule d'approximation qui représente le centre de la courbe d'intensité, c'est-à-dire pour des angles $\varepsilon = 2\Theta$ petits. Cette approximation est valable quelle que soit la forme de la particule, on obtient une expression approchée du pouvoir diffusant par particule, qui s'écrit sous la forme suivante :

$$(2) \quad \boxed{I(S) = (\rho - \rho_o)^2 V^2 \exp\left(- \frac{4\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2} \varepsilon^2 \right)}$$

V est le volume de la particule, R_G le rayon de giration par rapport à son centre de gravité. Le module du vecteur de diffusion S peut s'écrire $S \simeq \frac{\varepsilon}{\lambda}$ puisque l'on est dans le cas des petits angles de diffusion.

c) Interprétation des courbes expérimentales de diffusion par la formule exponentielle approchée

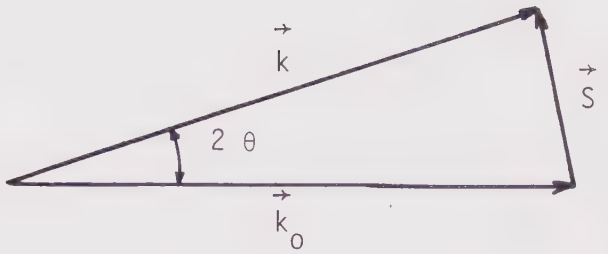
On peut calculer le rayon de giration R_G en traçant la courbe $\log_{10} I(\varepsilon)$ en fonction de ε^2. On obtient une droite dont la pente est :

$$\alpha = -(\log_{10} e) \cdot \frac{4\pi^2 R_G^2}{3\lambda^2}$$

On en déduit le rayon de giration :

$$R_G = 0{,}418 \cdot \lambda \cdot \sqrt{-\alpha}$$

où α est exprimé en $(\text{radians})^{-2}$.



$$\begin{cases} S = \dfrac{2 \sin \theta}{\lambda} \\ 2\theta = \varepsilon \end{cases}$$

Figure 3 : Diffusion des rayons X.

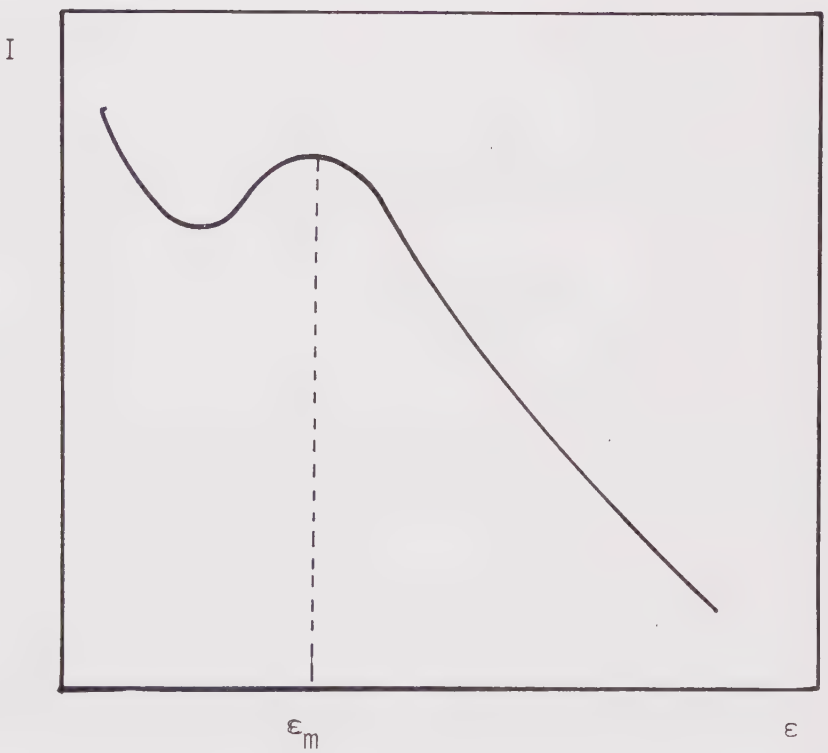


Figure 4 : Courbe de diffusion par un système dense de particules.

d) Limites de l'approximation exponentielle

Cette approximation est valable pour des particules identiques, d'orientation quelconque, réparties aléatoirement et éloignées les unes des autres.

Dans le cas de particules sphériques par exemple, de rayon de giration $R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}\, a$, les écarts relatifs entre les valeurs fournies par les expressions (1) et (2) sont inférieurs à 4 % quand $(\pi\, a\, S) < 1$.

e) Cas d'une distribution des tailles des particules

Si les tailles des particules diffusantes sont réparties suivant une fonction de distribution g(R), où g(R) dR représente le nombre de particules par unité de volume dont le rayon de giration est compris entre R et R + dR, alors la courbe $\log_{10} I = f(\varepsilon)$ est une droite [2]. La pente expérimentale de cette droite détermine entièrement la fonction de distribution. On peut alors calculer des grandeurs telles que Ro qui est la valeur de R pour laquelle g(R) passe par un maximum, ainsi que la valeur moyenne du rayon de giration :

$$\bar{R} = \frac{\int_o^\infty R\, g(R)\, dR}{\int_o^\infty g(R)\, dR} .$$

Ces deux grandeurs sont reliées à la pente des droites représentant les variations du logarithme décimal de l'intensité diffusée en fonction de ε :

$$\log_{10} I(\varepsilon) = - \beta\, \varepsilon + cte .$$

On a respectivement avec β exprimé en $(radian)^{-1}$ [3] :

$$\begin{cases} Ro = \dfrac{1}{2\, \pi\, \log_{10}(e)} \sqrt{\dfrac{3}{14}}\ \lambda\beta \\ \\ \bar{R} = 1{,}245\ Ro \end{cases}$$

f) Système dense de particules identiques

Lorsque la concentration des particules diffusantes augmente, il faut prendre en compte les interférences entre les ondes diffusées. La courbe de diffusion $I = f(\varepsilon)$ présente alors une "bosse" (figure 4) qui peut même devenir un maximum quand la distance inter-particulaire diminue, c'est par exemple le cas pour les liquides.

La valeur de l'angle de diffusion ε_m qui correspond à la bosse ou au maximum de la courbe de diffusion, peut donner un ordre de grandeur de la distance inter-particulaire d_m. Puisque nous avons des angles de diffusion petits, on a :

$$S_m \simeq \frac{2\theta_m}{\lambda} = \frac{\varepsilon_m}{\lambda},$$

et en utilisant l'analogue de la formule de Bragg $\lambda = 2\, d \sin\theta$, c'est à dire $\lambda \simeq \varepsilon.d$ pour de très petits angles, on obtient :

$$d_m \simeq \frac{\lambda}{\varepsilon_m} \simeq \frac{1}{S_m} \qquad (\varepsilon_m \text{ en rad.}).$$

II.3. Montage expérimental

L'étude de la diffusion de rayons X aux petits angles est effectuée à l'aide d'une caméra Kratky.

Le tube utilisé peut délivrer une puissance de 2,7 kW. Un monochromateur double courbure en quartz (Johansson) permet de sélectionner la radiation ($Cu\, K_\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1{,}54$ Å).

La caméra comporte une fente d'entrée E (figure 5) de 10 µm d'ouverture, un pont P, un porte échantillon et un système qui permet soit d'obtenir des clichés, soit de faire des comptages. Pour plus de détails nous renvoyons à l'article de Krigbaum et col. [4].

Les échantillons de polyisoprène étudiés, chargés et non chargés de noir de carbone, ont une épaisseur de 1 mm $\pm$ 0,05 mm.

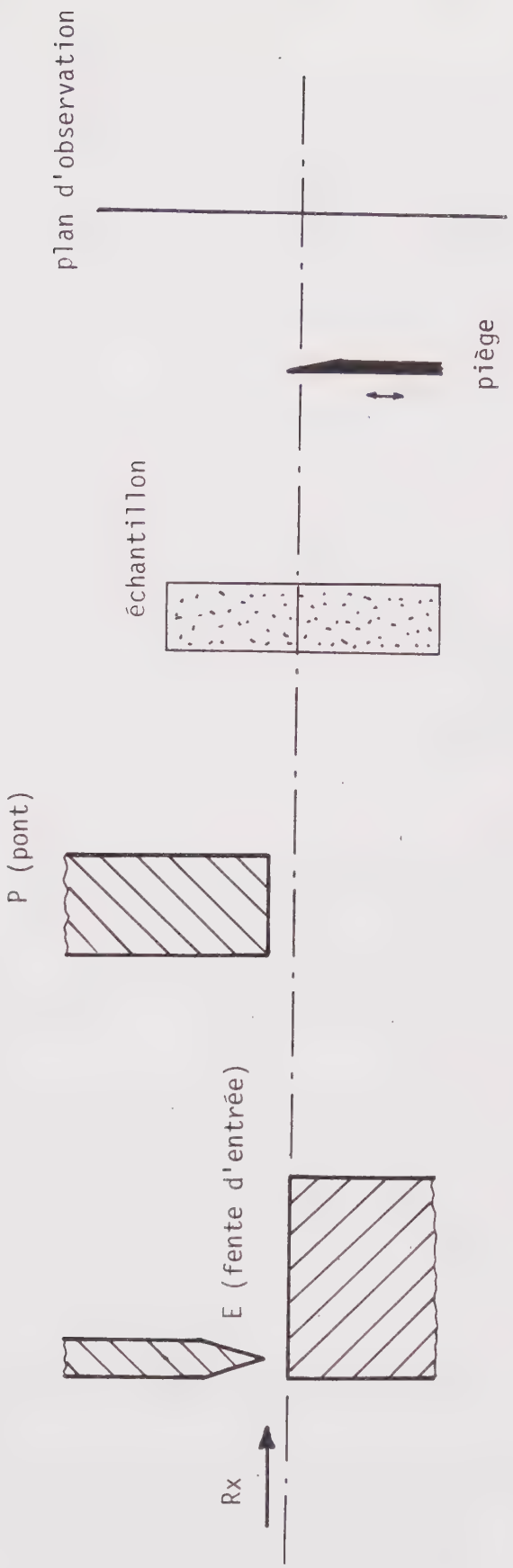


Figure 5 : Schéma d'une caméra Kratky.

II.4. Mesure de l'intensité diffusée

Deux méthodes sont utilisées pour enregistrer les courbes de diffusion, l'une nécessite l'emploi de films photosensibles et l'autre celui d'une échelle de comptage.

a) Utilisation des films photosensibles

Le film est placé derrière un piège constitué d'une lame couteau qui peut se déplacer perpendiculairement au faisceau de rayons X (figure 5). Ce piège permet d'occulter la totalité du faisceau direct transmis et non diffusé, on règle la hauteur de la lame en l'absence d'échantillons afin de "couper" le faisceau. Dans ces conditions les photons X détectés derrière le piège en présence d'un échantillon, ne peuvent être dus qu'à la diffusion du faisceau incident par le matériau étudié.

Nous mettons deux échantillons côte à côte afin que l'intensité incidente soit la même pour chacun d'eux. L'un est constitué de polyisoprène chargé de noir de carbone, et l'autre qui n'est pas chargé, sert de référence. Le cliché obtenu montre deux diffusions distinctes (figure 6) ; à l'aide d'un microdensitomètre nous pouvons chiffrer les intensités diffusées (figure 7).

Pour calculer la diffusion due aux seules particules de noir, il ne reste plus qu'à retrancher l'intensité due au matériau non chargé à celle issue du matériau chargé. Nous considérons que l'absorption est identique dans les deux types de matériau ; nous verrons que cette hypothèse se trouve vérifiée.

b) Utilisation d'une échelle de comptage

Nous utilisons une échelle de comptage Philips PW 1390 qui délivre d'une part la haute tension servant à alimenter le détecteur à fil, et qui d'autre part compte les impulsions envoyées par celui-ci.

Figure 6 : Cliché de diffusion des rayons X par le polyisoprène pur et par le polyisoprène contenant 7,7 % de noir (fraction volumique).

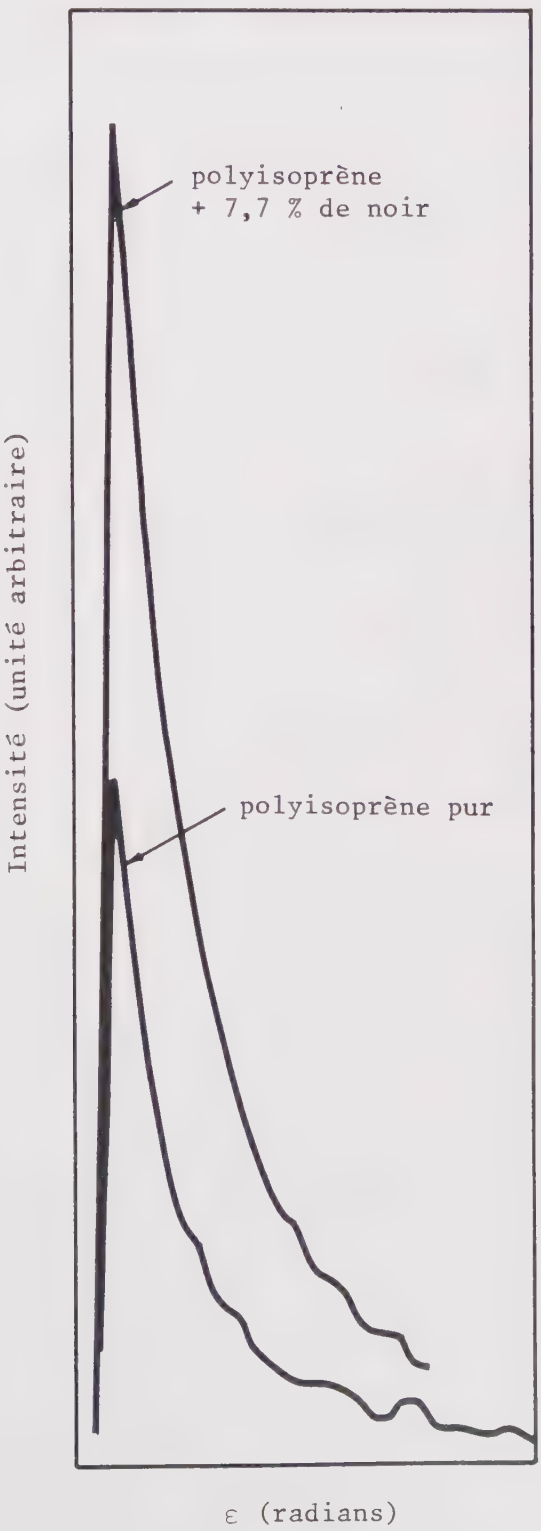


Figure 7 : Courbes d'intensités obtenues à partir du cliché de la figure 6 et à l'aide d'un microdensitomètre

Le détecteur comporte une fenêtre d'entrée de largeur réglable, et il peut être déplacé perpendiculairement au faisceau de rayons X de façon à enregistrer la courbe de diffusion.

Les comptages peuvent se faire à nombre de coups constant, dans ce cas on mesure le temps, ou à temps constant, on mesure alors le nombre de coups. Nous avons fait des mesures à nombre de coups constant de façon à avoir la même précision sur le nombre de coups enregistrés.

L'intensité du faisceau de rayons X délivré par le générateur peut varier légèrement au cours des mesures. Nous encadrons donc dans le temps une mesure faite sur un matériau chargé avec du noir, avec deux autres mesures faites sur le polyisoprène non chargé afin de constater les éventuelles fluctuations. Puis nous faisons une différence d'intensité pour obtenir la diffusion due aux seules particules de noir.

c) Absorption des rayons X par les échantillons

L'intensité diffusée par un échantillon plan d'épaisseur donnée, s'écrit sous la forme suivante :

$$I_D \propto \ell \, e^{-\mu \rho \ell}$$

où ℓ = épaisseur de l'échantillon,
ρ = masse volumique du matériau,
μ = coefficient massique d'absorption.

Le coefficient massique d'absorption d'un corps polyatomique s'écrit :

(3) $\mu = \sum_i y_i \mu_i$

où y_i = fraction massique de l'atome i,
μ_i = coefficient massique d'absorption de l'atome i.

Dans le polyisoprène chargé ou non de noir de carbone, les seuls atomes présents sont ceux du carbone et de l'hydrogène (on néglige les autres constituants qui ne sont présents qu'en très petites quantités). Les valeurs de μ_C et μ_H pour la radiation Cu K_α (1,54 Å) sont données par les tables :

$$\mu_H = 0,44 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ et } \mu_C = 4,60 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Connaissant la formule du monomère (isoprène) :

$$CH_2 - \underset{CH_3}{\overset{}{C}} = CH - CH_2 ,$$

on peut remonter aux fractions massiques des constituants :

$$y_C = \frac{5 \times 12}{68} = 0,88 \text{ et } y_H = \frac{8 \times 1}{68} = 0,12$$

On a alors le coefficient d'absorption du polyisoprène :

$$\mu_P = \frac{60 \times 4,60 + 8 \times 0,44}{68} = 4,11 \text{ cm}^2/\text{g}$$

On peut calculer de la même façon le coefficient d'absorption du polyisoprène chargé avec une fraction massique y_n de noir de carbone. On suppose que l'absorption des rayons X par le carbone des chaines de polymère est identique à celle produite par le carbone du noir. Soient y_{Cn} la nouvelle fraction massique de carbone compte tenu de l'adjonction du noir, et y_{Hn} celle de l'hydrogène, on a les deux relations :

$$y_{Cn} = y_n (1 - y_C) + y_C$$

$$y_{Hn} = y_H (1 - y_n)$$

Les différentes fractions massiques sont définies de la manière suivante :

$$y_C = \frac{m_C}{m_C + m_H} = 0,88 \quad \text{et } y_H = \frac{m_H}{m_C + m_H} = 0,12 ,$$

$$y_n = \frac{m_n}{m_n + m_C + m_H} , \quad y_{cn} = \frac{m_n + m_C}{m_n + m_C + m_H} \quad \text{et } y_{Hn} = \frac{m_H}{m_n + m_C + m_H} ,$$

où m_n est la masse de noir présente dans le mélange et m_C et m_H sont respectivement les masses des atomes de carbone et d'hydrogène des chaines de polymère.

D'après (3) le coefficient d'absorption du polyisoprène chargé s'écrit :

$$\mu_{Poly. + noir}(y_n) = \mu_c \cdot y_{cn} + \mu_H \cdot y_{Hn}$$

soit

$$\mu_{Poly. + noir}(y_n) = 0,49 \cdot y_n + 4,11. \quad (cm^2/g)$$

Il faut en outre connaitre la masse volumique du matériau pour calculer l'absorption, si ρ_p et ρ_n sont respectivement les masses volumiques du polyisoprène et du noir de carbone, celle du polyisoprène chargé avec une fraction massique y_n de noir de carbone s'écrit alors :

$$\rho_{Poly.+noir}(y_n) = \frac{1}{\frac{1-y_n}{\rho_p} + \frac{y_n}{\rho_n}}$$

On peut désormais chiffrer la variation de l'intensité diffusée en fonction de la fraction massique (ou volumique) de noir de carbone. La figure 8 représente l'écart relatif $\Delta I_D(y_n)$ entre les intensités diffusées par le polyisoprène pur et celui chargé avec du noir de carbone :

$$\Delta I_D(y_n) = \frac{\exp\left[-\mu(y_n).\rho(y_n).\ell\right] - \exp\left[-\mu_p.\rho_p.\ell\right]}{\exp\left[-\mu_p.\rho_p.\ell\right]}$$

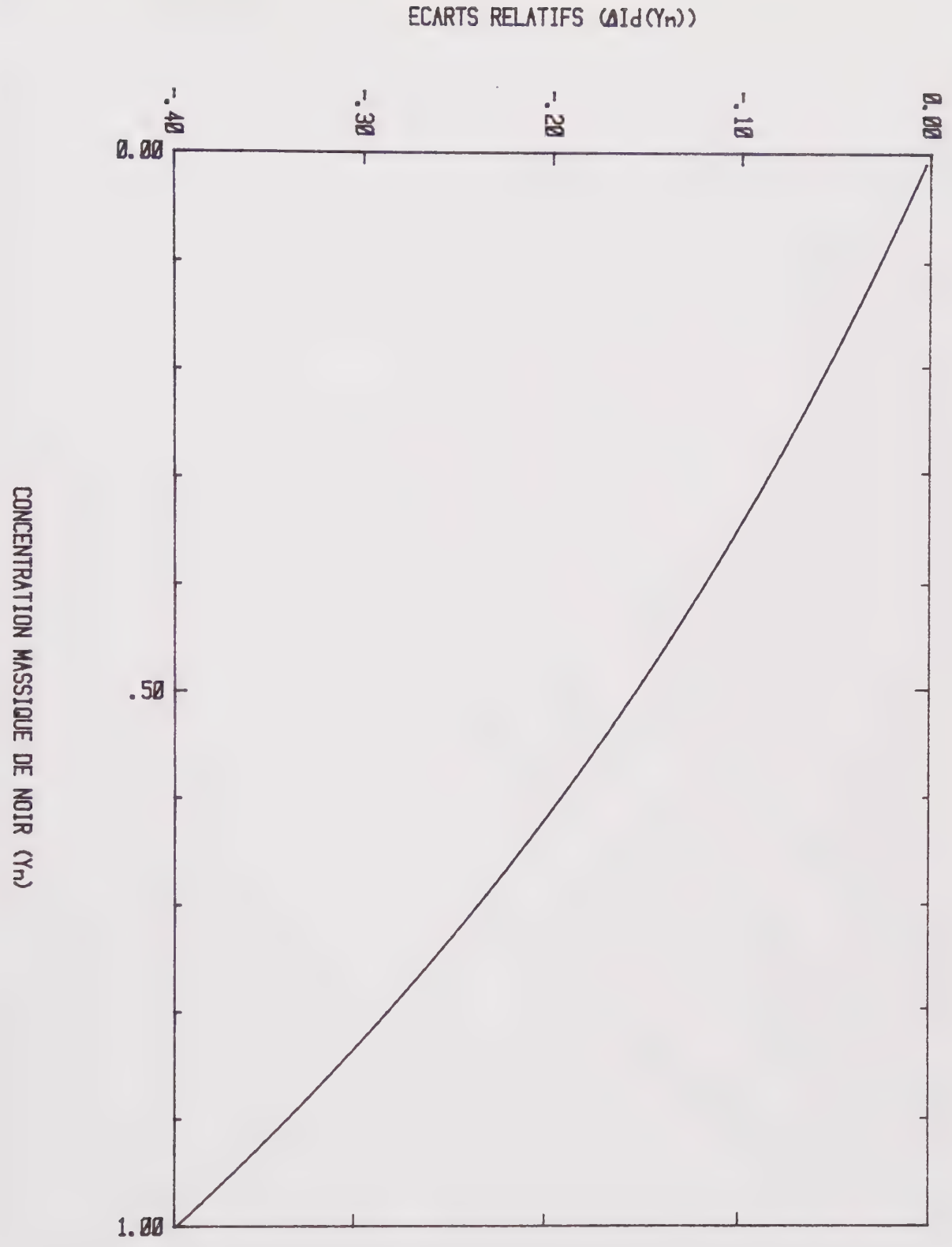


Figure 8 : Ecarts relatifs entre les intensités diffusées par le polyisoprène pur et par le polyisoprène contenant du noir.

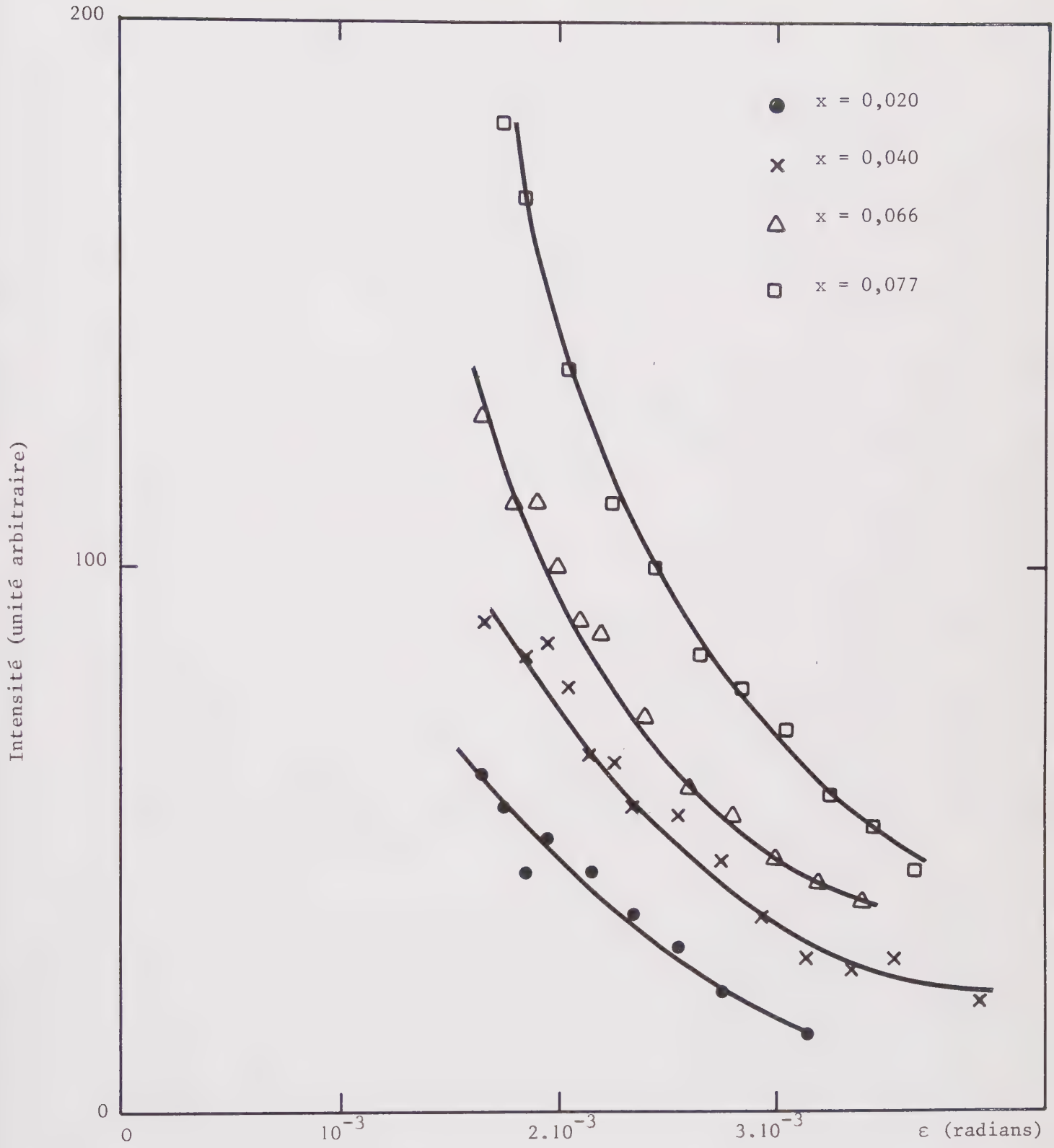


Figure 9 : Courbes de diffusion des rayons X obtenues par clichés. Quatre concentrations volumiques de noir sont étudiées : x = 0,020, x = 0,040, x = 0,066 et x = 0,077.

où ℓ = 0,1 cm est l'épaisseur des échantillons. Pour les matériaux faiblement chargés cet écart est faible, en particulier pour les échantillons dont la concentration volumique de noir est égale à 2 %, c'est à dire pour une concentration massique de 4,1 %, on a ΔI_D (0,041) = 0,010. Pour le matériau chargé avec une concentration volumique de noir égale à 7,7 %, soit une fraction massique égale à 14,5 %, cet écart est un peu plus important, il est de 3,8 %.

En conclusion, nous voyons que nous pouvons négliger la différence qui existe entre l'absorption due au polyisoprène pur et celle due au polyisoprène chargé avec 2 % en volume de noir. L'erreur introduite dans la courbe de diffusion est alors faible ≃1 %.

II.5. Etude des courbes de diffusion

a) Tailles des particules diffusantes

Nous avons reporté sur la figure 9 les courbes de diffusion des rayons X par le noir de carbone présent à l'intérieur de la matrice de polyisoprène, elles sont obtenues à l'aide de films photosensibles. Ces courbes paraissent régulières, en particulier elles ne présentent pas de "bosses" pouvant attestées la présence d'interférences.

Les variations de logarithme décimal de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion ε et de son carré ε^2, ont été respectivement reportées sur les figures 10 et 11. Dans chacun des deux cas, nous pouvons tracer des droites moyennes, bien que pour l'approximation exponentielle ($\log_{10} I = f(\varepsilon^2)$), les points sont plus dispersés que pour la distribution des rayons de girations ($\log_{10} I = f(\varepsilon)$). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I :

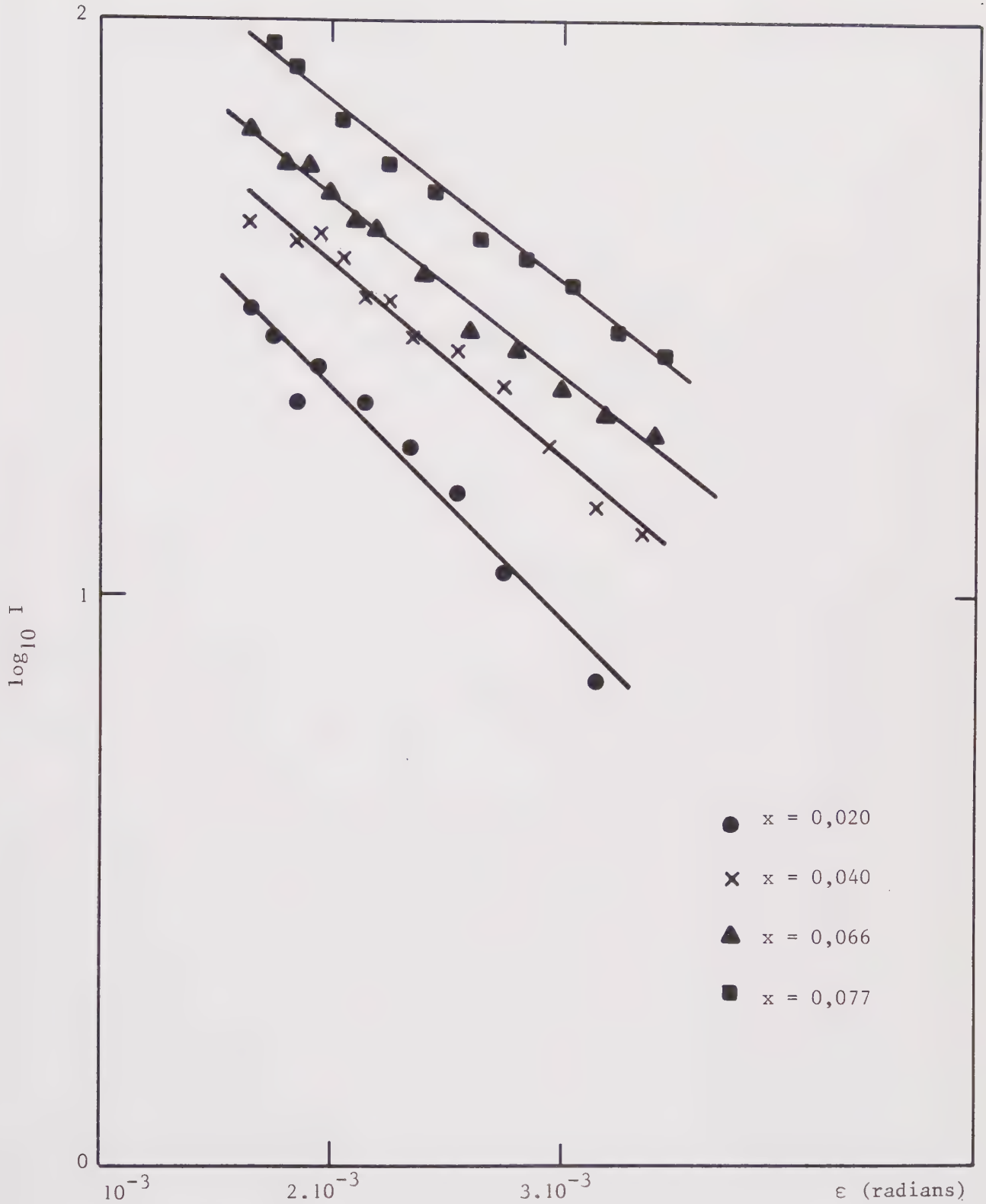


Figure 10 : Calcul de la distribution des rayons de giration des particules individuelles de noir par diffusion centrale des rayons X (clichés).

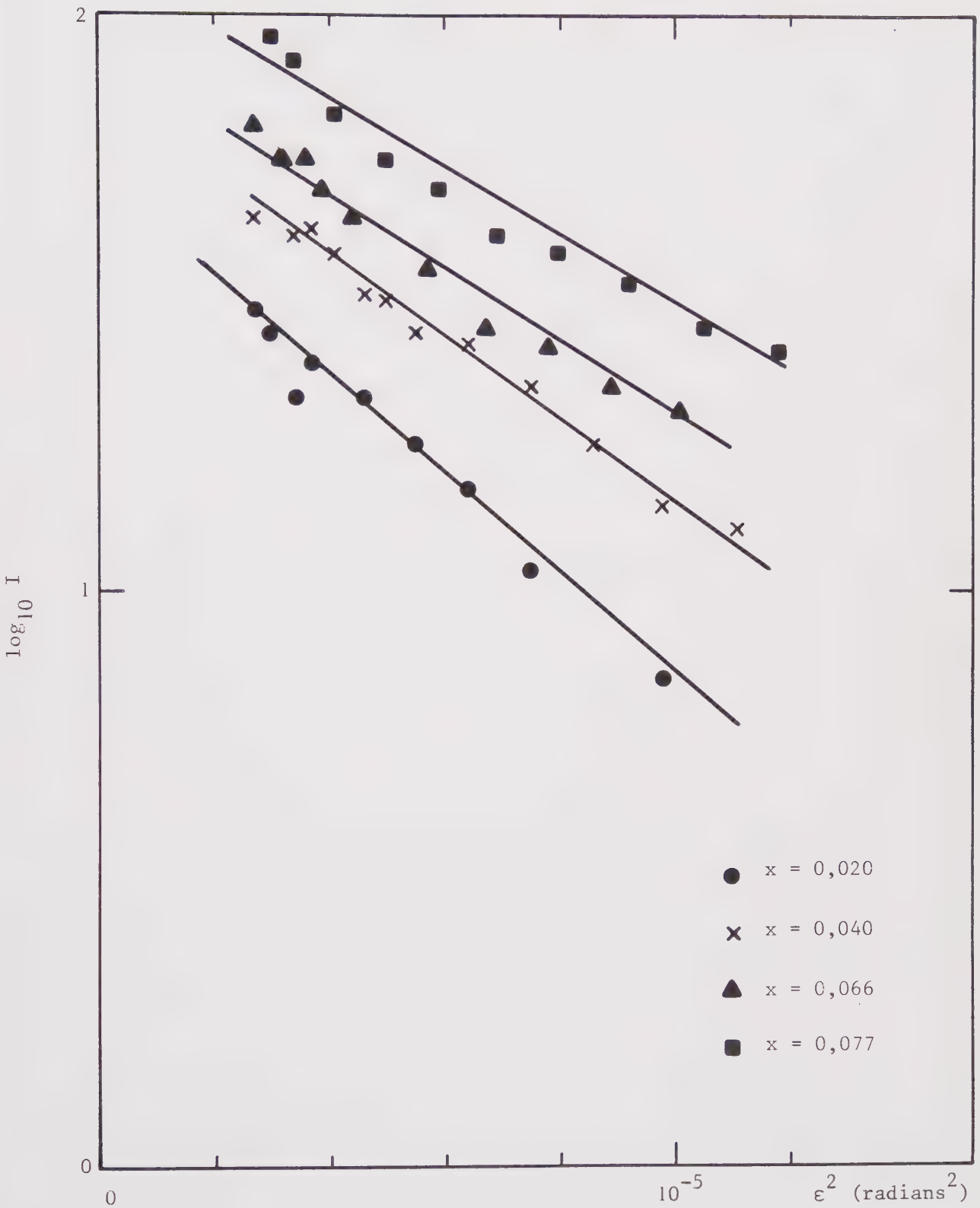


Figure 11 : Calcul du rayon de giration des particules de noir à l'aide de l'approximation exponentielle.

x	α (rad^{-2})	R_G (Å)	β (rad^{-1})	Ro (Å)	$\bar{R}$ (Å)
0,020	86630	190	406	106	130
0,040	68680	170	344	90	110
0,066	62020	160	315	82	100
0,077	57940	155	317	83	100

Tableau I : Rayons de girations des particules de noir déterminés en utilisant des films photosensibles.

X représente la fraction volumique de noir, α et β sont les pentes des droites suivantes :

$$\begin{cases} \log_{10} I = - \alpha \varepsilon^2 + \text{cste} \\ \log_{10} I = - \beta \varepsilon + \text{cste} \end{cases}$$

Le fait que la taille des particules ainsi déterminée varie peu en fonction de la concentration et comme la valeur du rayon de giration est comprise entre 100 Å et 130 Å, nous sommes conduits à penser que nous observons la diffusion due aux particules individuelles de noir de carbone. En effet la taille moyenne des particules spécifiée par le fabriquant est de 230 Å.

Le but que nous nous sommes fixés : donner un ordre de grandeur de la taille des agglomérats poreux présents à l'intérieur du polyisoprène chargé avec une concentration volumique de noir de carbone égale à 2 %, n'est pas encore atteint. Néanmoins, nous avons posé un premier jalon, à savoir redéterminer la taille des particules individuelles de noir ; rayon de giration moyen $\bar{R} = 115$ Å $\pm$ 15 Å. C'est cette valeur que nous utiliserons par la suite pour évaluer le nombre moyen de particules à l'intérieur d'un agglomérat poreux.

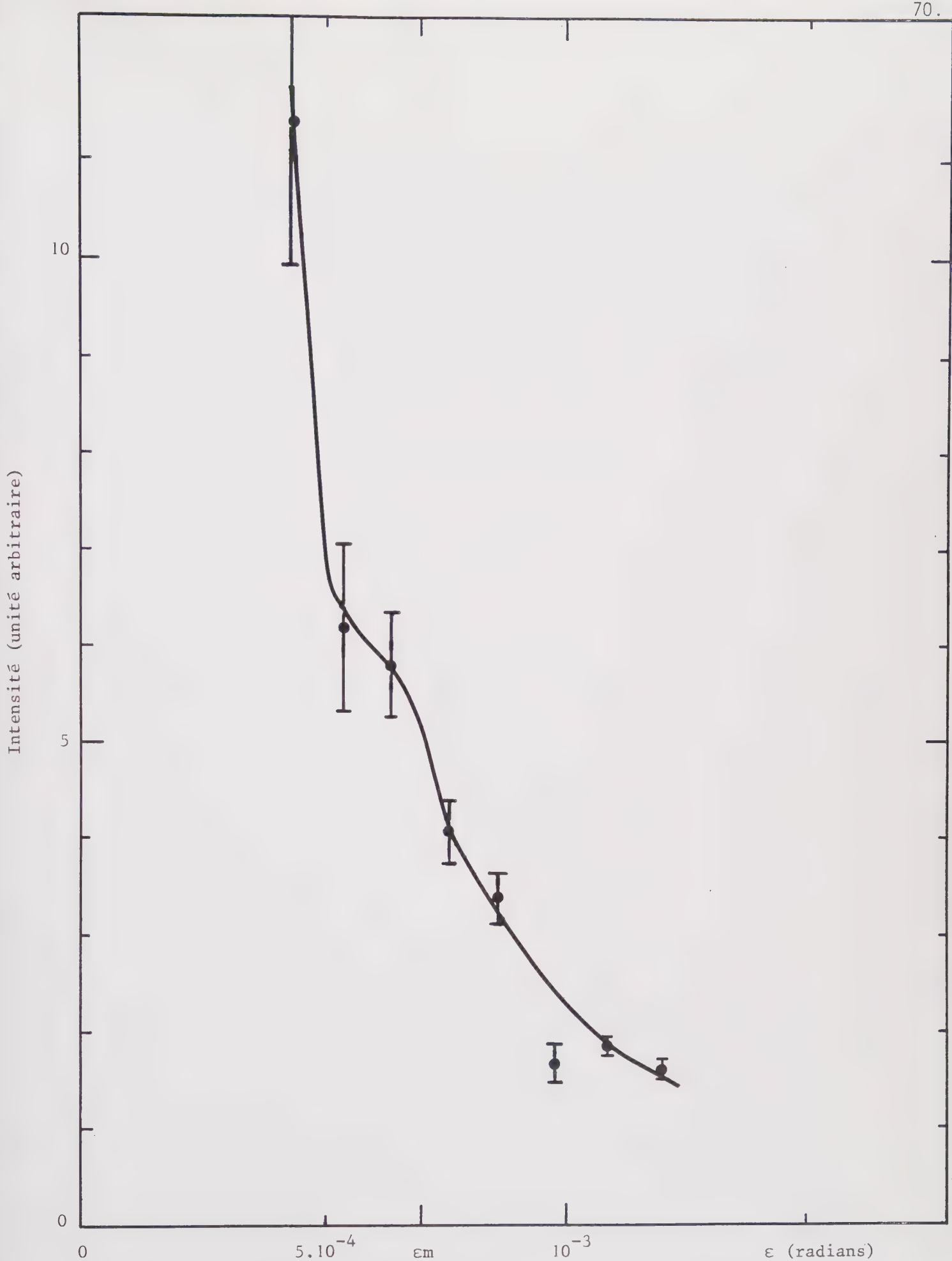


Figure 12 : Courbe de diffusion obtenue par comptage. Echantillons de polyisoprène chargé avec 2 % (volume) de noir.

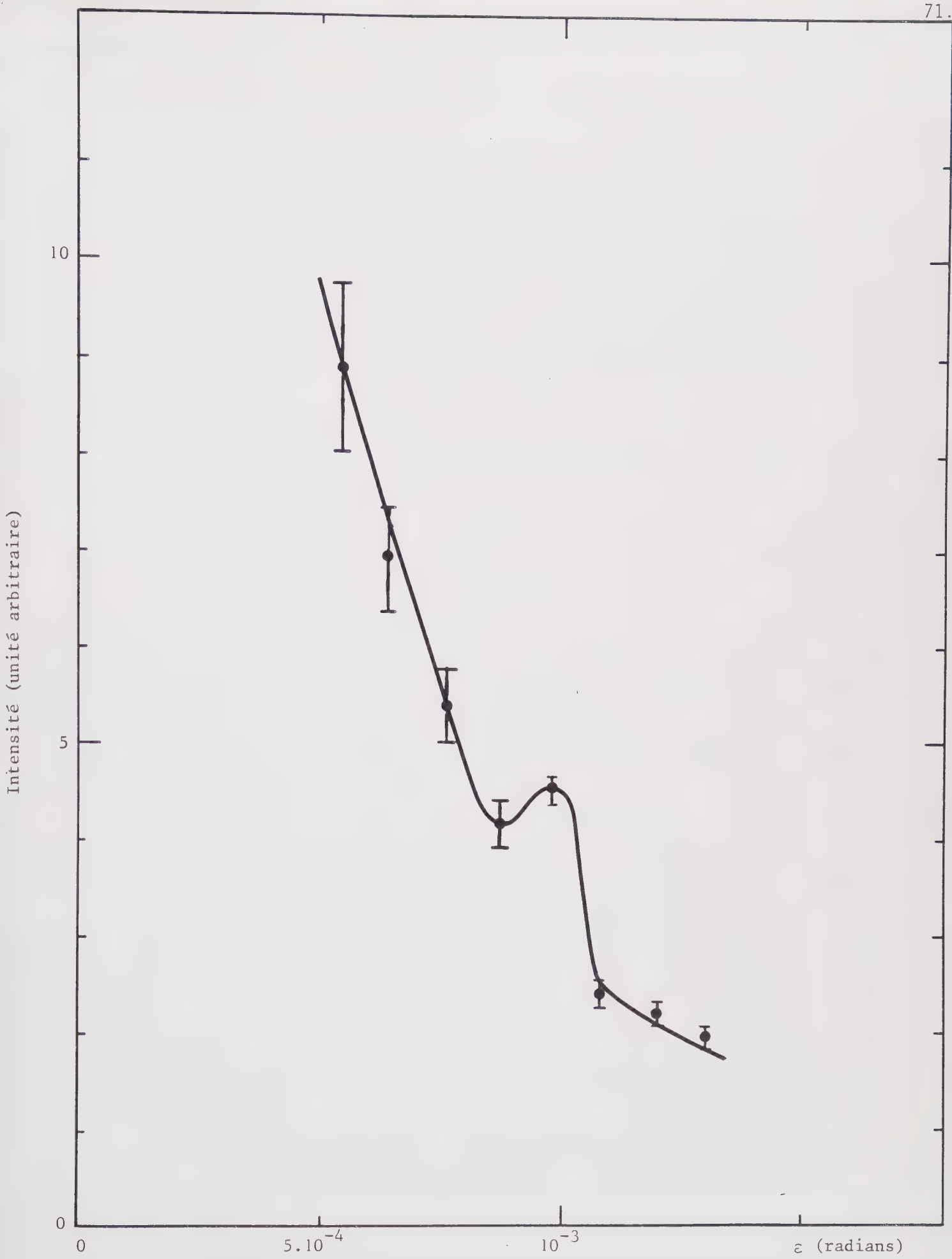


Figure 13 : Courbe de diffusion obtenue par comptage. Echantillons de polyisoprène chargé avec 4 % (volume) de noir.

Nous avons aussi mesuré la diffusion à l'aide du compteur, ce qui nous permet de faire des mesures à partir d'angles très faibles ($\sim 4.10^{-4}$ rad.). La collimation est telle que sans échantillon le faisceau direct est éteint à cet angle, nous ne mesurons donc bien que la diffusion. On peut ainsi avoir accès avec une bonne précision à des rayons de giration maximaux d'environ 1000 Å, en effet en supposant valide l'approximation exponentielle, on a (cf II.2-d) :

$$\pi\, a\, s < 1 \Longrightarrow a < 1200 \text{ Å} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda = 1{,}54 \text{ Å} \\ \varepsilon \simeq 4.10^{-4} \text{ rad.} \end{cases}$$

soit pour des particules sphériques de rayon de giration $R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}\, a$:

$$R_G < 930 \text{ Å}.$$

Nous avons reporté sur les figures 12 et 13 les courbes de diffusion des échantillons chargés à 2 % et à 4 % en volume de noir. Les variations du logarithme décimal de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion ε et de son carre ε^2, figures 14 à 17, nous permettent comme précédemment de calculer les rayons de giration (dans chaque nous avons tracé deux droites extrêmes). Dans le cas de l'approximation exponentielle ($\log_{10} I = f(\varepsilon^2)$) les points sont assez mal alignés (figures 14 et 15), alors que dans celui d'une distribution des tailles ($\log_{10} I = f(\varepsilon)$) l'alignement est nettement meilleur (figures 16 et 17), ce qui signifie que les agglomérats poreux n'ont pas tous la même dimension et/ou la même forme (puisque l'on a accès qu'aux rayons de giration). Nous avons reporté dans le tableau II les résultats obtenus :

X	α (rad^{-2})	R_G (Å)	β (rad^{-1})	Ro (Å)	$\bar{R}$ (Å)
0,020	$8{,}6.10^5 \pm 2{,}7.10^5$	590 ± 100	1065 ± 230	280 ± 55	350 ± 70
0,040	$7{,}2.10^5 \pm 0{,}6.10^5$	545 ± 20	980 ± 100	260 ± 25	320 ± 30

Tableau II : Rayons de giration des agglomérats déterminés par comptage.

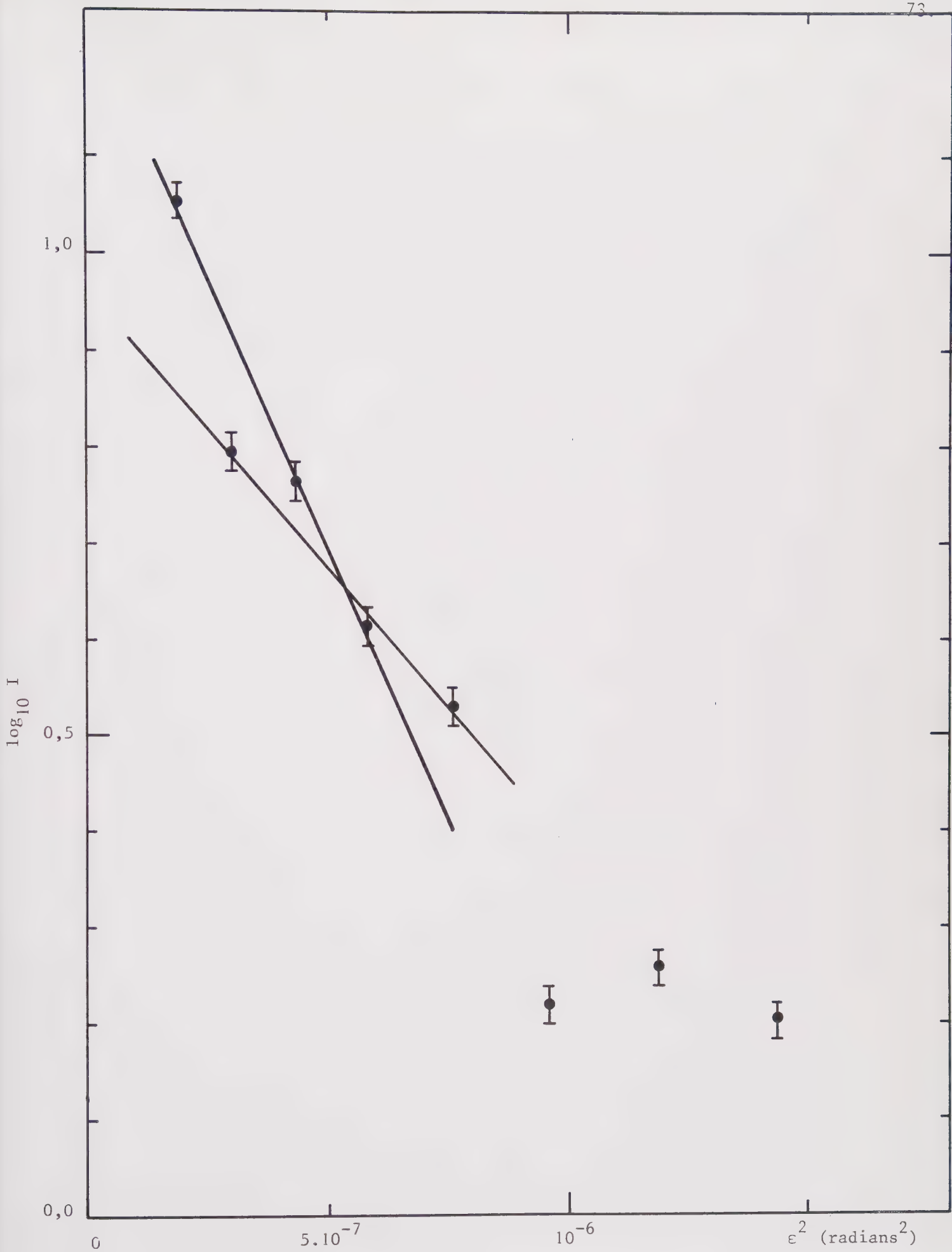


Figure 14 : Calcul du rayon de giration des agglomérats de noir à l'aide de l'approximation exponentielle. Echantillons de polyisoprène chargé avec 2 % (volume) de noir.

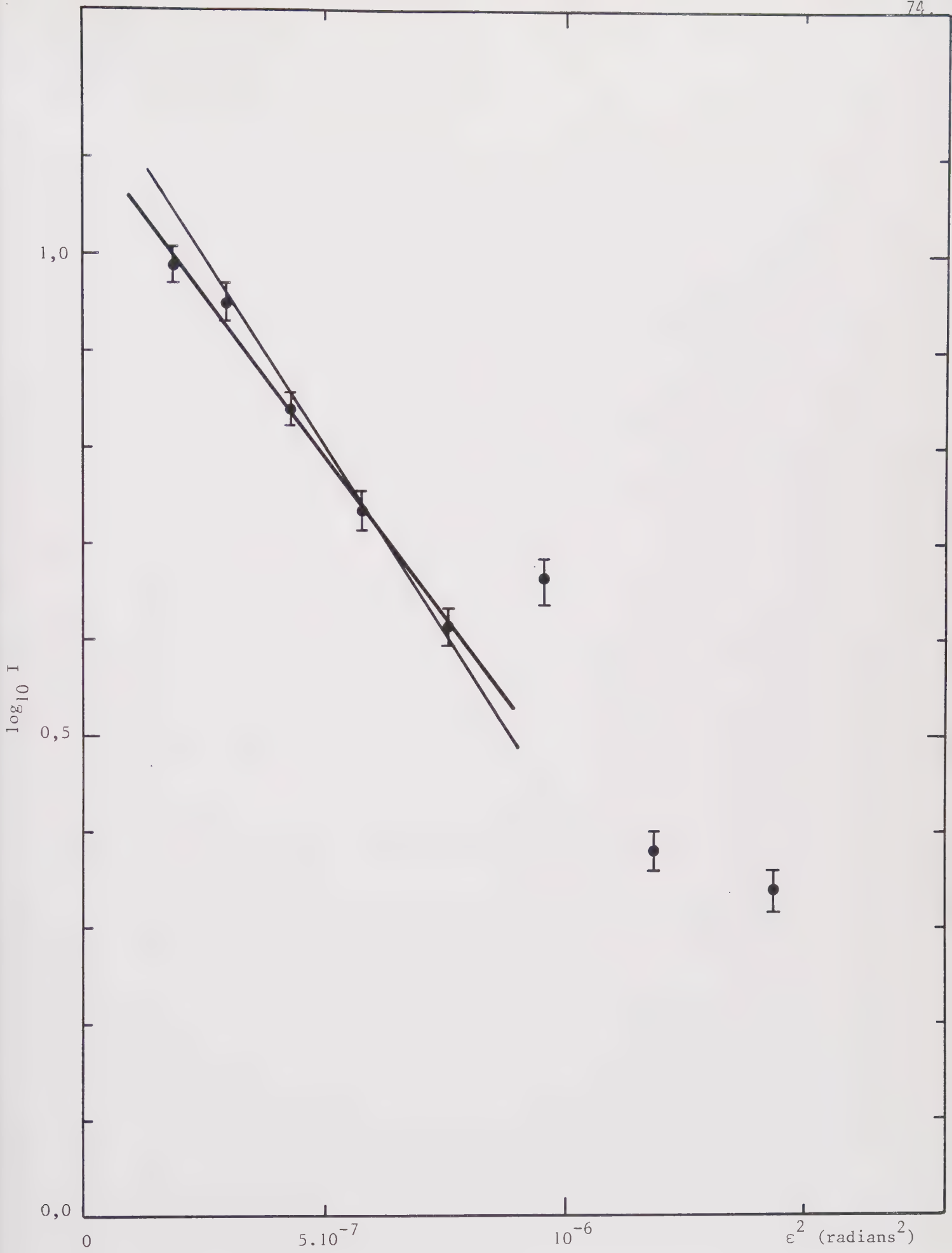


Figure 15 : Calcul du rayon de giration des agglomérats de noir à l'aide de l'approximation exponentielle. Echantillons de polyisoprène chargé avec 4 % (volume) de noir.

b) Distance inter-agglomérats

Les courbes de diffusion I = f(ε) (figures 12 et 13) présentent chacune une légère "bosse", et nous savons qu'elles peuvent être la conséquence d'une interférence entre les ondes diffusées par chaque particule. Pour l'échantillon chargé avec 4 % de volume de noir, cet effet semble plus important que pour celui chargé avec 2 % seulement. Ceci semble logique puisque dans le premier cas, le nombre d'objets diffusants par unité de volume est supérieur à celui du deuxième cas. Si cette interprétation est la bonne, nous pouvons alors remonter à une distance moyenne inter-agglomérats poreux, d_m :

x	ε_m (rad)	$d_m = \frac{\lambda}{\varepsilon_m}$ (Å)
0,020	7.10^{-4}	2200
0,040	10^{-3}	1500

Tableau III : Distance moyenne inter-agglomérats.

x représente la fraction volumique de noir et ε_m est l'angle de diffusion pour lequel se produit le maximum de la bosse.

Il faut bien noter que ces deux derniers résultats ne sont pas rigoureux, en effet bien que la distance d_m diminue quand la concentration de noir augmente, nous n'avons néanmoins jamais montré que ces bosses sont dues aux interférences. Pour mettre en évidence ce phénomène, il faudrait procéder comme A. Moudden [2], c'est à dire diminuer artificiellement la concentration de noir des échantillons étudiés en les faisant gonfler dans un de leurs solvants. Si la bosse disparait, l'interprétation est bonne.

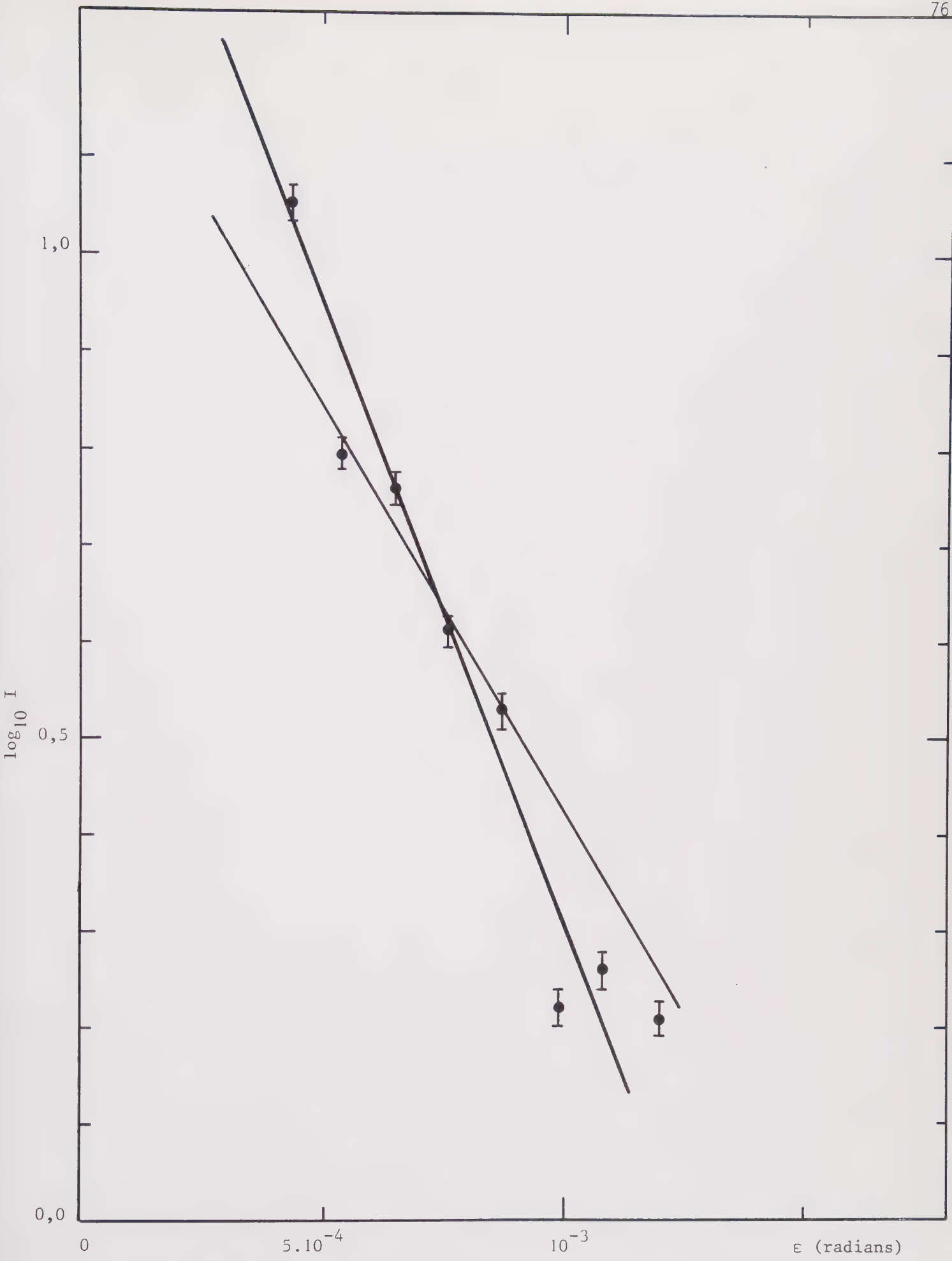


Figure 16 : Calcul de la distribution des rayons de giration des agglomérats de noir dans le polyisoprène contenant 2 % (volume) de noir.

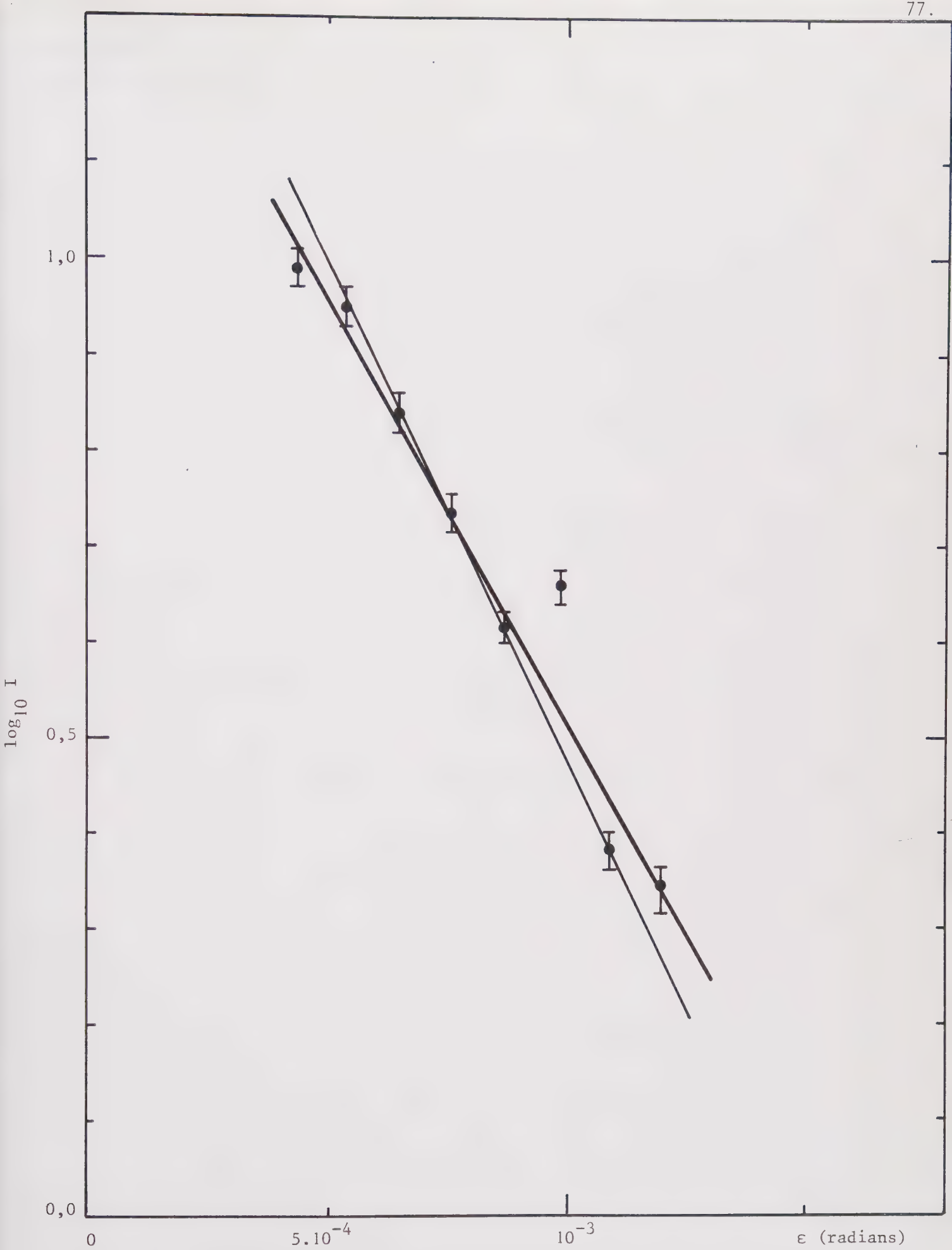


Figure 17 : Calcul de la distribution des rayons de giration des agglomérats de noir dans le polyisoprène contenant 4 % (volume) de noir.

II.6. Discussion

La diffusion des rayons X aux très petits angles, nous a montré qu'il existe des particules de plusieurs centaines d'angströms de diamètre dans le polyisoprène chargé avec une concentration volumique de noir égale à 2 %. Nous savons que dans ce matériau, les agglomérats statistiques sont pratiquement réduits à la particule individuelle de noir, ces grosses particules diffusantes ne peuvent alors être que les agglomérats poreux précédemment définis. Il s'agit donc d'une deuxième mise en évidence de l'existence de ces agglomérats.

A partir des rayons de giration moyens, nous pouvons estimer le nombre de particules de noir par agglomérat poreux en faisant un simple rapport de volume. Si l'on suppose en outre que les particules individuelles de noir sont sphériques, le facteur de remplissage ϕ d'un agglomérat, défini par :

$$\phi = \frac{\text{volume occupé par les particules dans l'agglomérat}}{\text{volume total de l'agglomérat}}$$

est alors égal à 0,6. Le nombre moyen de particules de noir par agglomérat poreux supposé sphérique, peut alors s'écrire :

$$N = \left(\frac{\bar{R}_{\text{agglo.}}}{\bar{R}_{\text{part.}}} \right)^3 . \phi .$$

On obtient :

x	0,020	0,040
N	25 ± 20	17 ± 9

Tableau IV : Nombre moyen de particules de noir par agglomérat poreux.

Les valeurs qui sont reportées dans le tableau IV ne donnent que l'ordre de grandeur du nombre de particules par agglomérat. On constate en effet que d'une part l'erreur due aux mesures est importante et d'autre part nous avons fait deux hypothèses simplificatrices en supposant que les agglomérats étaient sphériques, nous verrons plus loin qu'ils peuvent avoir une forme légèrement différente. La deuxième hypothèse concerne le facteur de remplissage qui doit être un peu supérieur à 0,6 compte tenu du petit nombre de particules dans un agglomérat. Néanmoins l'observation d'une micrographie de l'échantillon chargé à 2 % (figure 1), montre qu'effectivement la dizaine de particules de noir par agglomérat est fort probable.

A partir des considérations précédentes et en utilisant la distance moyenne inter-agglomérats d_m, on peut calculer la fraction volumique de noir, et la comparer avec celle qui a été voulue au moment du mélange. Pour cela on suppose qu'à l'intérieur d'un cube de matériau, de côté égal à d_m, il existe un agglomérat poreux. Dans ce cas précis, la fraction volumique de noir de carbone dans le polyisoprène s'écrit sous la forme suivante :

$$x_{\text{rayons X}} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 . \phi}{d_m^3}$$

où a est le rayon de l'agglomérat supposé sphérique ($a = \sqrt{\frac{5}{3}}\,\bar{R}$, $\bar{R}$ = rayon moyen de giration), et ϕ son facteur de remplissage, $\phi \simeq 0,6$ pour un empilement de particules sphériques. Nous obtenons finalement :

x	0,020	0,040
$x_{\text{rayons X}}$	$0,025 \pm 0,013$	$0,054 \pm 0,015$

Tableau V : Fractions volumiques de noir calculées par diffusion des rayons X.

Les concentrations calculées ci-dessus sont entachées d'une erreur importante due aux mesures, néanmoins elles sont voisines des concentrations déterminées lors de la préparation du mélange.

Finalement cette caractérisation de la dispersion du noir par diffusion centrale des rayons X nous aura fourni une preuve supplémentaire de l'existence des agglomérats poreux, au moins dans le polyisoprène chargé avec 2 % de noir. De plus une approche chiffrée a été permise bien que nous soyons à la limite de résolution du montage, la taille des particules diffusantes, (quelques centaines d'angströms) nécessite en effet une observation de la diffusion à de très petis angles ($\sim 10^{-3}$ radians).

III - ETUDE DE LA DISPERSION DU NOIR PAR LA MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE

III.1. Relation entre la masse volumique et le facteur de remplissage des agglomérats poreux

La mesure de la masse volumique du polyisoprène chargé de noir permet de déterminer le facteur de remplissage des agglomérats poreux. Un calcul simple permet en effet d'établir la relation qui existe entre la masse volumique ρ du composite qui est défini par ;

$$\rho = \frac{m_m + m_c}{V_m + V_c + V_v} \quad ,$$

et le facteur de remplissage $\phi = \frac{V_c}{V_c + V_v}$, où m_m, m_c, V_m et V_c sont respectivement les masses et les volumes de la matrice et des particules conductrices formant le composite, et où V_v est le volume vide à l'intérieur des agglomérats. On obtient finalement la relation suivante :

$$\phi = \left(\frac{x}{1-x}\right)\left(\frac{\rho(x)}{\rho_m + \rho_c \frac{x}{1-x} - \rho(x)}\right) \quad , \qquad (4)$$

avec ρ_m et ρ_c qui représentent les masses volumiques de la matrice et des particules ($\rho_m = \frac{m_m}{V_m}$ et $\rho_c = \frac{m_c}{V_c}$), et x qui est la concentration volumique de noir déterminée lors de la préparation du matériau ; $x = \frac{V_c}{V_c + V_m}$.

III.2. Mesures des masses volumiques

Les masses volumiques des différents matériaux sont déterminées par les mesures de la masse et du volume de l'échantillon. La méthode utilisée pour calculer le volume consiste à mesurer la poussée d'Archimède exercée par un liquide de masse volumique connue. Le volume s'obtient alors en faisant le rapport de la valeur de la poussée par celle de la masse volumique du liquide. Pour effectuer nos mesures nous avons utilisé des bains d'eau (ρ_{eau} = 1 g/cm^3) et d'alcool éthylique ($\rho_{al.ét.}$ = 0,80 g/cm^3). Les masses volumiques expérimentales du polyisoprène chargé en fonction de la concentration volumique x de noir sont reportées sur la figure 18. Nous constatons que pour les faibles concentrations (x < 0,10), elles s'alignent sur une même droite.

De la relation (4) entre le facteur de remplissage ϕ et la masse volumique ρ du composite, on déduit :

$$(5) \qquad \rho(\phi, x) = \frac{\rho_m + x(\rho_c - \rho_m)}{1 + x\,\frac{1-\phi}{\phi}} \quad .$$

Nous avons reporté sur la figure 18 la masse volumique calculée par l'expression (5) en fonction de la concentration x et pour différentes valeurs du facteur de remplissage ϕ. Les masses volumiques de la matrice et des particules de noir sont respectivement ; ρ_m = 0,98 et ρ_c = 2,00;

Quand $\phi > 0{,}7$ et $x < 0{,}10$ le terme $(x\,\frac{1-\phi}{\phi})$ est inférieur à 0,04 et on peut donc développer l'expression donnant $\rho(\phi, x)$ en puissances de x en s'arrêtant au 1er ordre :

$$\rho(\phi, x) \simeq \rho_m + x\,(\rho_c - \frac{\rho_m}{\phi}) \quad .$$

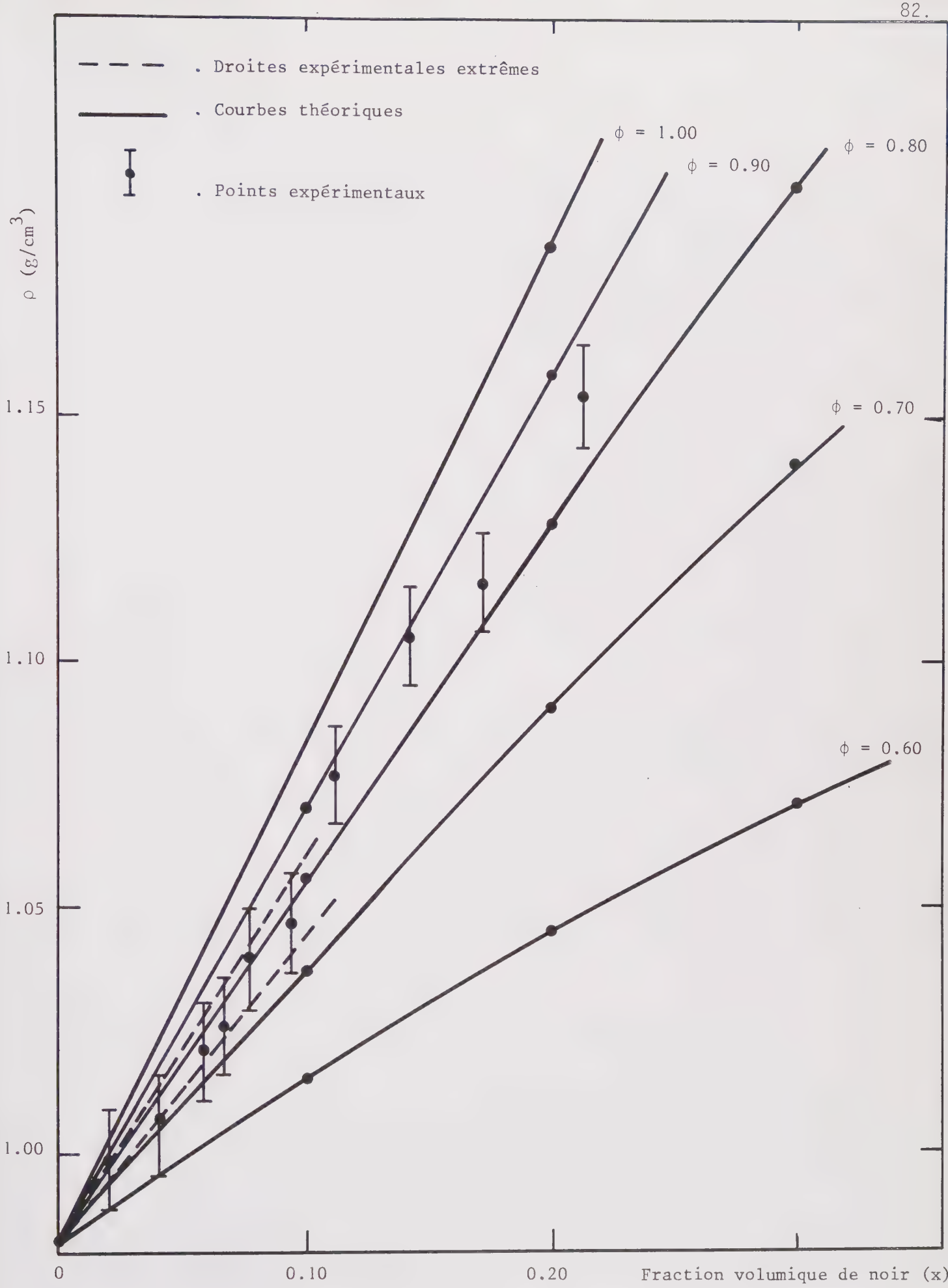


Figure 18 : Masse volumique du polyisoprène chargé avec du noir de carbone (ϕ = facteur de remplissage des agglomérats).

C'est alors l'équation d'une droite en fonction de x dont la pente est $P = \rho_c - \frac{\rho_m}{\phi}$. Les points représentant les masses volumiques des échantillons de polyisoprène chargé avec moins de 10 % en volume de noir de carbone sont sur des droites ayant des pentes comprises dans l'intervalle $[0,81 - 0,64]$, ce qui donne le facteur de remplissage moyen suivant :

$$\phi = 0,77 \pm 0,05.$$

A cette détermination du facteur de remplissage on peut faire le reproche suivant ; en présence de micro-bulles d'air à l'intérieur du matériau, on surestime la porosité des agglomérats, ce qui équivaut à sous-estimer la valeur du facteur de remplissage ϕ. Néanmoins les mesures de la masse volumique des matériaux chargés avec différentes concentrations de noir, donnent des valeurs de ϕ proches les unes des autres, et l'observation au microscope électronique n'a pas révélé de telles micro-bulles dans les échantillons observés.

La valeur expérimentale $\phi = 0,77$ est supérieure à la valeur théorique, $\phi_{th.} = 0,60$. Cette différence est compréhensible si l'on tient compte de la taille finie des agglomérats. Sur leurs surfaces, les interstices entre les particules de noir peuvent être comblés par la matrice de polyisoprène, et comme chaque agglomérat ne comporte en moyenne que quelques dizaines de particules, ces effets de surface ne sont pas négligeables. Le remplissage de ces interstices de surface tend donc à augmenter légèrement la valeur du facteur de remplissage ϕ.

IV - INFLUENCE DE LA DISPERSION DU NOIR SUR LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

L'influence de l'état de dispersion du noir sur la constante diélectrique du mélange (matrice isolante + particules conductrices) a été étudiée par Voet [5]. Nous reprenons les principaux résultats de cette étude et en particulier les deux facteurs empiriques que Voet a introduit, le facteur d'agglomération et le facteur de forme, car nous allons relier le premier au facteur de remplissage ϕ des agglomérats.

IV.1. Relation entre la constante diélectrique et l'état de dispersion du noir

La constante diélectrique ε d'un matériau composite formé de particules conductrices et sphériques, qui sont réparties de manière homogène dans une matrice de diélectrique, peut s'écrire dans le cas de faibles concentrations volumiques x de conducteur, sous la forme suivante : (Equation de Bruggeman développée au voisinage de x = 0) :

(6) $\varepsilon = \varepsilon_D (1 + 3x)$ avec $x << 1$, et où ε_D représente la constante diélectrique de la matrice.

Voet [5] introduit dans l'expression (6) ses deux facteurs empiriques ; un facteur de forme $f>1$ qui doit rendre compte de l'augmentation de la constante diélectrique expérimentale du mélange lorsque les particules ne sont plus sphériques, et un facteur d'agglomération $a_x>1$ qui a le même rôle que f mais qui s'applique à l'agglomération des particules. L'expression (6) prend alors la forme suivante :

(7) $$\varepsilon = \varepsilon_D (1 + 3\, f.a_x.x) \quad .$$

IV.2. Relation entre le facteur d'agglomération a_x et le facteur de remplissage des agglomérats ϕ

Nous rappelons la définition du facteur de remplissage ϕ :

$$\phi = \frac{\text{volume de l'agglomérat occupé par les particules}}{\text{volume total de l'agglomérat}} \quad .$$

Si nous supposons que les agglomérats ainsi que les particules de noir sont sphériques, alors le facteur de forme f = 1 et la relation (7) s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon_D \ (1 + 3 \ . \ a_x \ . \ x) \quad .$$

Cela équivaut à définir une nouvelle concentration de particules ; $x' = (a_x \ . \ x) > x$ puisque $a_x > 1$. Nous avions déjà introduit ce concept en supposant que nous sous-estimions du point de vue électrique le volume de la phase conductrice. Le volume d'un agglomérat poreux peut en effet s'écrire : $v'_c = v_c + v_v$ où v_c et v_v sont respectivement les volumes des particules conductrices et des interstices vides qui composent l'agglomérat. On définit alors une concentration fictive, mais réelle du point de vue électrique, de particules conductrices dans le composite :

$$x'' = \frac{V'_c}{V'_c + V_m} \quad ,$$

où $V'_c = \sum_{\text{matériau}} v'_c$ et V_m = volume total de matrice dans le matériau composite. On peut exprimer x" en fonction de la concentration réelle x et du facteur de remplissage ϕ qui sont définis par :

$$x = \frac{V_c}{V_c + V_m} \quad \text{et} \quad \phi = \frac{V_c}{V_c + V_v} = \frac{V_c}{V'_c} \quad ,$$

V_c et V_v sont les volumes des particules et des interstices ramenés au volume total du matériau. On obtient finalement :

$$(8) \qquad x'' = \frac{1}{1 + (\frac{1-x}{x}) \ . \ \phi} \quad .$$

Les concentrations x' et x", qui représentent toutes les deux l'augmentation du point de vue électrique de la concentration réelle x qui est due à l'agglomération des particules, sont donc égales ; x' = x". On obtient ainsi la relation suivante entre le facteur de remplissage ϕ et le facteur d'agglomération a_x :

$$(9) \qquad \phi\ (x,\ a_x) = \frac{1}{1-x}\ \left(\frac{1}{a_x} - x\right) \quad .$$

IV.3. Mesures de la constante diélectrique

Le montage expérimental est décrit dans le quatrième chapitre qui traite plus particulièrement l'aspect diélectrique de ces matériaux composites. Nous avons reporté sur la figure 19 les résultats des mesures de la constante diélectrique du polyisoprène chargé de noir en fonction de la concentration x de noir. On remarque que pour $x \leq 4\ \%$, les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente $P_\varepsilon = 35 \pm 3$, ils ne répondent donc pas à l'équation de Bruggeman ; $\varepsilon = \varepsilon_2\ (1 + 3\ x)$ dont la pente est $P_{Brug.} = 3.\varepsilon_2 = 8{,}4$. C'est à ce niveau du raisonnement que Voet introduit les deux facteurs empiriques f et a_x dans l'équation de Bruggeman ; $\varepsilon = \varepsilon_2\ (1 + 3\ .\ f\ .\ a_x\ .\ x)$. Nous pouvons dès lors obtenir leur produit :

$$f\ .\ a_x = \frac{P_\varepsilon}{P_{Brug.}} = \frac{35}{8{,}4} = 4{,}2 \pm 0{,}4$$

D'après la relation (9) qui existe entre le facteur de remplissage des agglomérats ϕ et le facteur d'agglomération a_x, et compte tenu de la valeur expérimentale $\phi = 0{,}77$ obtenue par la mesure de la masse volumique du composite, on peut calculer la valeur de a_x puis celle de f :

$$a_x = \frac{1}{x + \phi\ .\ (1-x)} \qquad \text{et} \qquad f = \frac{1}{a_x}\ .\ \frac{P_\varepsilon}{P_{Brug.}} \quad .$$

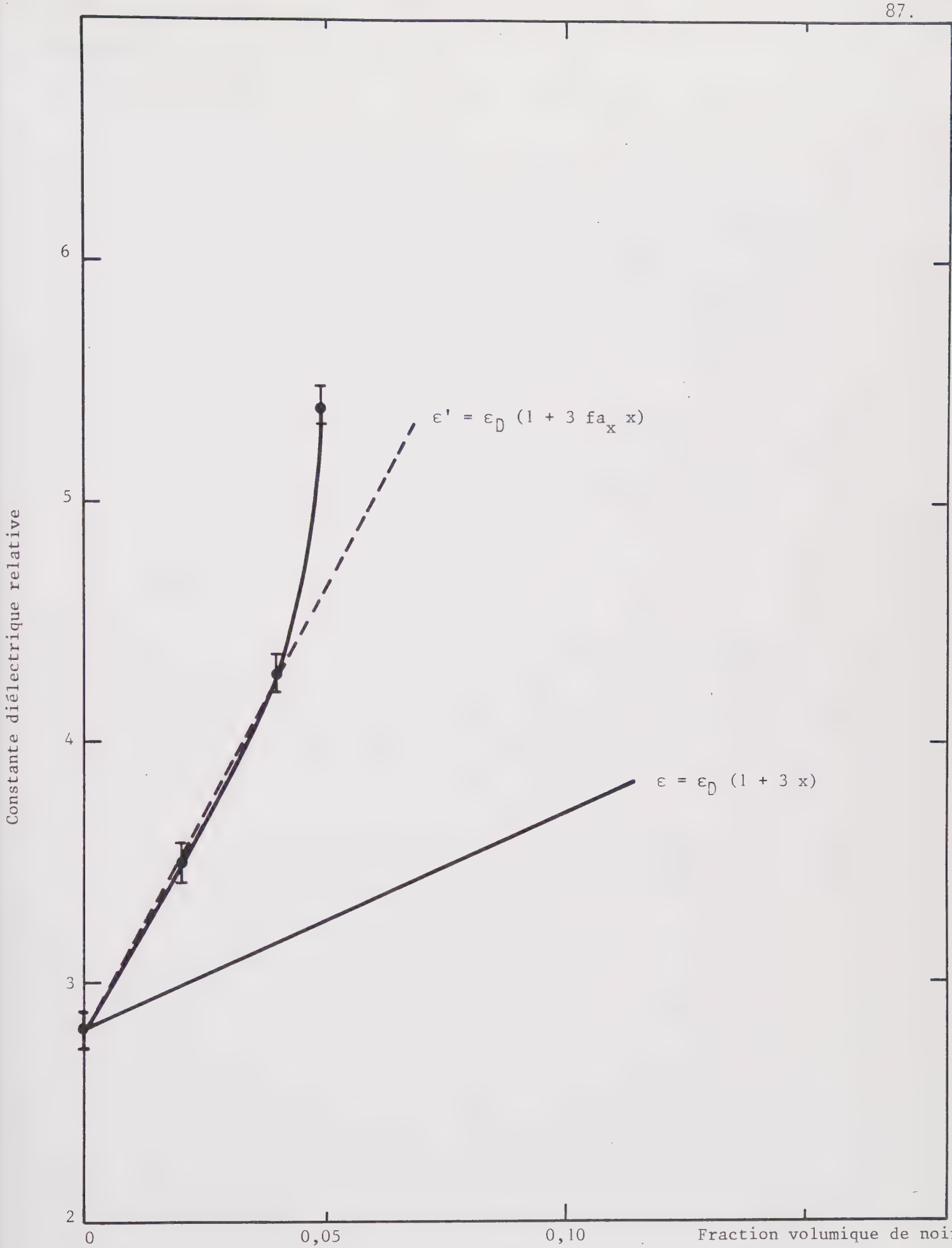


Figure 19 : Constante diélectrique aux basses fréquences du polyisoprène faiblement chargé de noir.

x	0,020	0,040
a_x	1,29 ± 0,08	1,28 ± 0,08
f	3,4 ± 0,5	3,4 ± 0,5

Tableau VI : Facteurs d'agglomération et de forme des agglomérats de noir dans la matrice de polyisoprène.

V - DISCUSSION

Nous nous sommes assurés de l'existence des agglomérats poreux de noir dans notre composite à l'aide de deux techniques ; micrographie électronique et diffusion centrale des rayons X. La dimension et la porosité de ces agglomérats sont ensuite obtenues à l'aide des mesures de la masse volumique et de la diffusion centrale des rayons X.

Nous pouvons alors calculer un nouveau seuil de conductivité x'_C qui tient compte à la fois de la valeur de l'ancien seuil $0,06 < x_C < 0,08$ et de la porosité des agglomérats par l'intermédiaire du facteur ϕ. Ce nouveau seuil est défini à partir de la relation (8) :

$$x'_C = \frac{1}{1 + \left(\frac{1-x_C}{x_C}\right) \cdot \phi} \quad ,$$

on obtient $0,08 < x'_C < 0,10$ avec le facteur de remplissage $\phi = 0,77 \pm 0,05$. Cette nouvelle valeur du seuil qui tient compte uniquement de la porosité, reste néanmoins inférieure à celle prévue par la théorie de la percolation qui est égale à 0,16. Ceci laisse à penser qu'il faut encore tenir compte d'un nouveau paramètre qui est l'anisotropie de forme des agglomérats. Nous

savons que ce phénomène est présent : (micrographie électronique, facteur de forme de Voet f > 1), et qu'il doit abaisser la valeur du seuil de conductivité (chapitre I), mais malheureusement nous ne savons pas encore relier les caractéristiques géométriques des agglomérats aux caractéristiques électriques telles que l'abaissement du seuil de conductivité ou le facteur de forme f.

On remarque que si l'on remplace la concentration x par x' dans la loi de puissance décrivant le comportement de la conductivité électrique au voisinage supérieur du seuil, ce comportement n'est pas modifié. En effet, pour $x < 0{,}10$, la concentration fictive x' peut s'écrire $x' \simeq \frac{x}{\phi}$, où ϕ est le facteur de remplissage des agglomérats. L'erreur relative introduite est inférieure à 3 %. On a donc :

$$\sigma = \sigma_D (x - x_C)^t = \sigma_D \phi^t (x' - x'_C)^t,$$

avec $x'_C = \frac{x_C}{\phi}$.

Il est donc légitime de dire que x'_C est le seuil de conductivité qui tient compte de la porosité des agglomérats.

VI - CONCLUSIONS

Nous avons montré l'existence des agglomérats poreux par trois méthodes. La première est qualitative, il s'agit de l'étude au microscope électronique, elle nous a néanmoins permis de prouver la présence d'agglomérats de particules de noir à l'intérieur d'échantillons où les agglomérats statistiques sont absents.

La caractérisation de la dispersion du noir par l'étude de la diffusion centrale de rayons X, est une méthode moins locale que la précédente. Nous avons pu par son intermédiaire accéder à deux caractéristiques géométriques de la dispersion ; le rayon de giration des agglomérats et la distance inter-agglomérats. A ce niveau, il reste encore une inconnue qui est la forme des agglomérats, puisque le rayon de giration ne nous donne aucunes informations à ce sujet.

La troisième méthode utilisée combine les résultats des mesures de la masse volumique avec celles de la constante diélectrique des échantillons faiblement chargés de noir, ceux pour lesquelles la théorie du milieu effectif est valide. Cette dernière caractérisation nous a permis de prouver l'existence d'une anisotropie de forme des agglomérats, bien que la forme elle-même ne soit pas définie. Néanmoins ce résultat est très important car on connait l'influence de cette caractéristique géométrique sur le comportement de la conductivité électrique.

En d'autres termes l'étude présentée montre qu'il est primordial de bien caractériser la dispersion du noir de carbone, et plus généralement celle des particules conductrices, à l'intérieur d'une matrice isolante. Les propriétés électriques du matériau composite ainsi formé vont en effet varier considérablement avec l'état de dispersion de la phase conductrice.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Guinier : "Théorie et Technique de Radiocristallographie", Dunod (1956).

[2] A. Moudden : Thèse 3ème cycle, Orsay (1977).

[3] M. Lambert : Thèse d'Etat, Paris (1958).

[4] W.R. Krigbaum et R.W. Godwin : Rev. Scient. Inst., 38, 398 (1967).

[5] A. Voet : J. Phys. Coll. Chem., 51, 1037 (1947).

CHAPITRE IV

ETUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUES DU POLYISOPRÈNE CHARGÉ AVEC UN NOIR DE CARBONE CONDUCTEUR

SIMULATION NUMERIQUE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE STATIQUE

Dans le deuxième chapitre nous avons étudié les variations de la conductivité électrique du polyisoprène chargé avec un noir conducteur à l'aide de la théorie de la percolation. La valeur du seuil expérimental de conductivité nous a conduit à mieux définir la dispersion des particules de noir dans la matrice de polymère. On peut donc penser que cette dispersion va aussi influer sur le comportement de la constante diélectrique du matériau composite.

Il existe cependant une différence entre la conductivité électrique en courant continu et la constante diélectrique statique. Dans le premier cas, on peut appliquer la théorie de la percolation avec sa notion d'amas statistiques qui se connectent les uns aux autres pour créer un chemin conducteur infini au seuil de percolation. Dans ce modèle de conductivité, ce sont les connexions qui se créent entre les amas qui régissent le comportement de la conductivité. En revanche dans le cas de la constante diélectrique réelle, qui n'est définie qu'au dessous du seuil, ce sont les configurations des amas conducteurs finis qui vont gouverner le comportement diélectrique du matériau.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.1. Dispositif expérimental

Nous avons effectué les mesures de constante diélectrique sur des échantillons de polyisoprène chargés de noir qui ont la forme de pastilles,

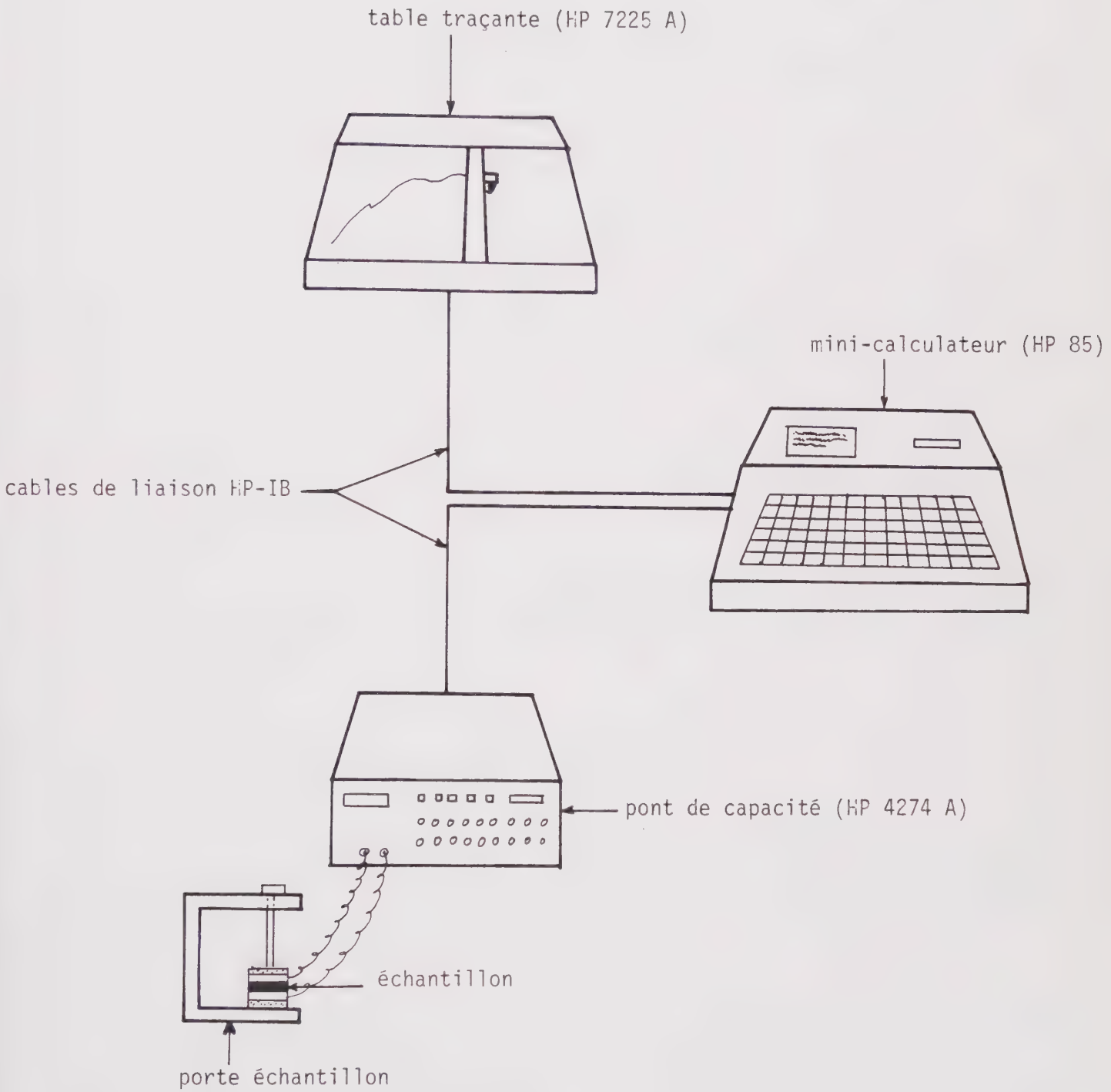


Figure 1 : Chaine de mesure de la constante diélectrique

les épaisseurs sont comprises dans l'intervalle (0,8 mm - 1,2 mm), et le diamètre est de 30 mm. Les faces opposées de ces pastilles sont recouvertes de laque à l'argent afin d'obtenir un contact électrique uniforme, on évite de cette façon les coins d'air entre l'échantillon et les électrodes.

La chaine de mesure comprend (figure 1) :

- un dispositif porte échantillons.

- un pont de capacité (HP 4274 A) qui fournit la capacité et la tangente de l'angle de perte. Les mesures sont effectuées avec une tension de 1 volt r.m.s. et les fréquences utilisées sont comprises entre 100 Hz et 100 KHz.

- un mini-calculateur (HP 85) qui a pour fonction le pilotage de la chaine de mesure. Il permet en outre de mémoriser les résultats sur bandes magnétiques.

- une table traçante (HP 7225 A) qui permet de tracer rapidement et automatiquement les résultats des mesures contenus à l'intérieur du mini-calculateur.

I.2. Description des courbes expérimentales

Nous avons reporté respectivement sur les figures 2 et 3, la constante diélectrique relative et la tangente de l'angle de perte du polyisoprène chargé de noir conducteur, en fonction de la fraction volumique de noir et pour différentes fréquences.

On remarque immédiatemment que la constante diélectrique ε', encore appelée "partie réelle" de la constante diélectrique complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, présente de très grandes valeurs au voisinage du seuil de conductivité, ces valeurs diminuent lorsque la fréquence augmente. En revanche le comportement de ε' est indépendant de la fréquence pour des concentrations volumiques de noir inférieures à 6 %.

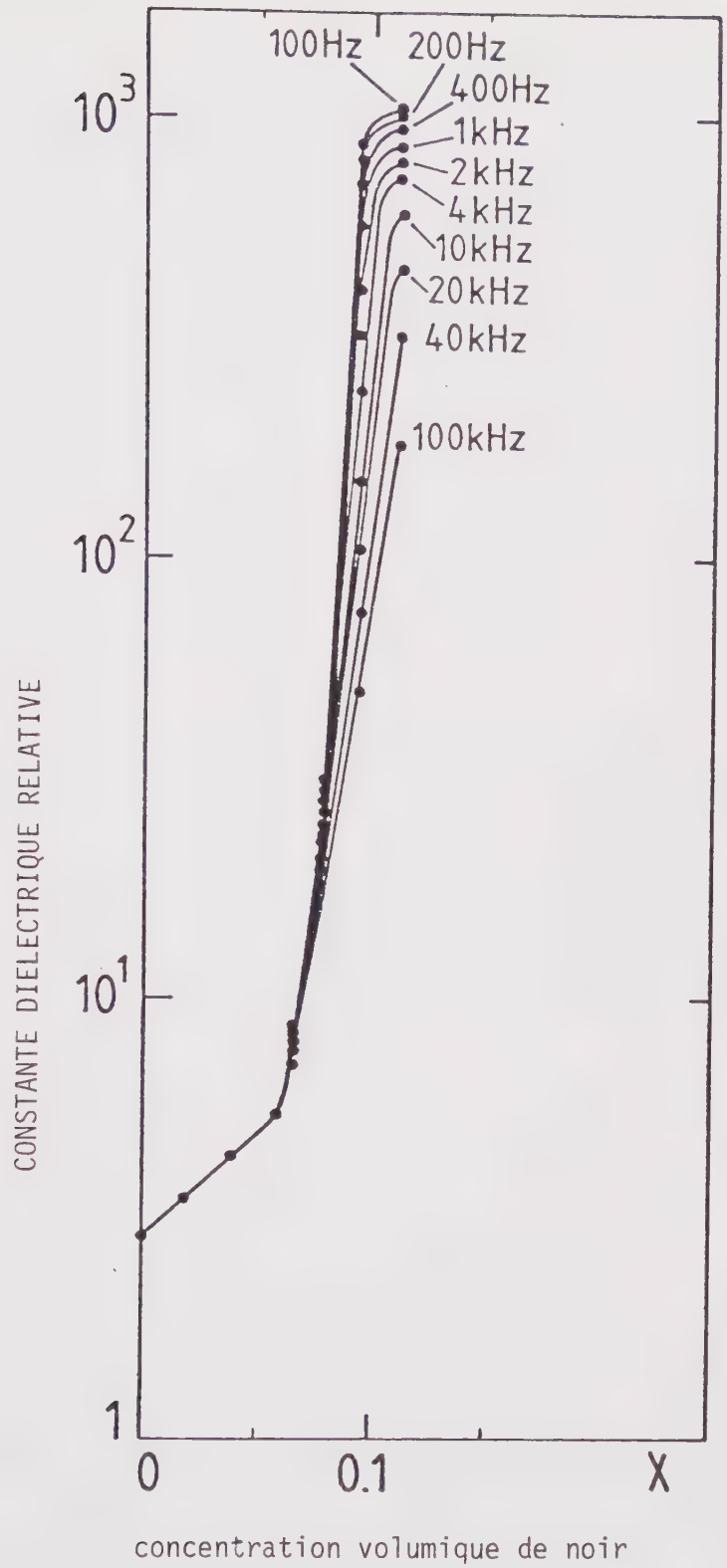


Figure 2 : Constante diélectrique relative du polyisoprène chargé de noir de carbone conducteur en fonction de la concentration volumique x de noir. Mesures à basses fréquences (100 Hz - 100 Khz)

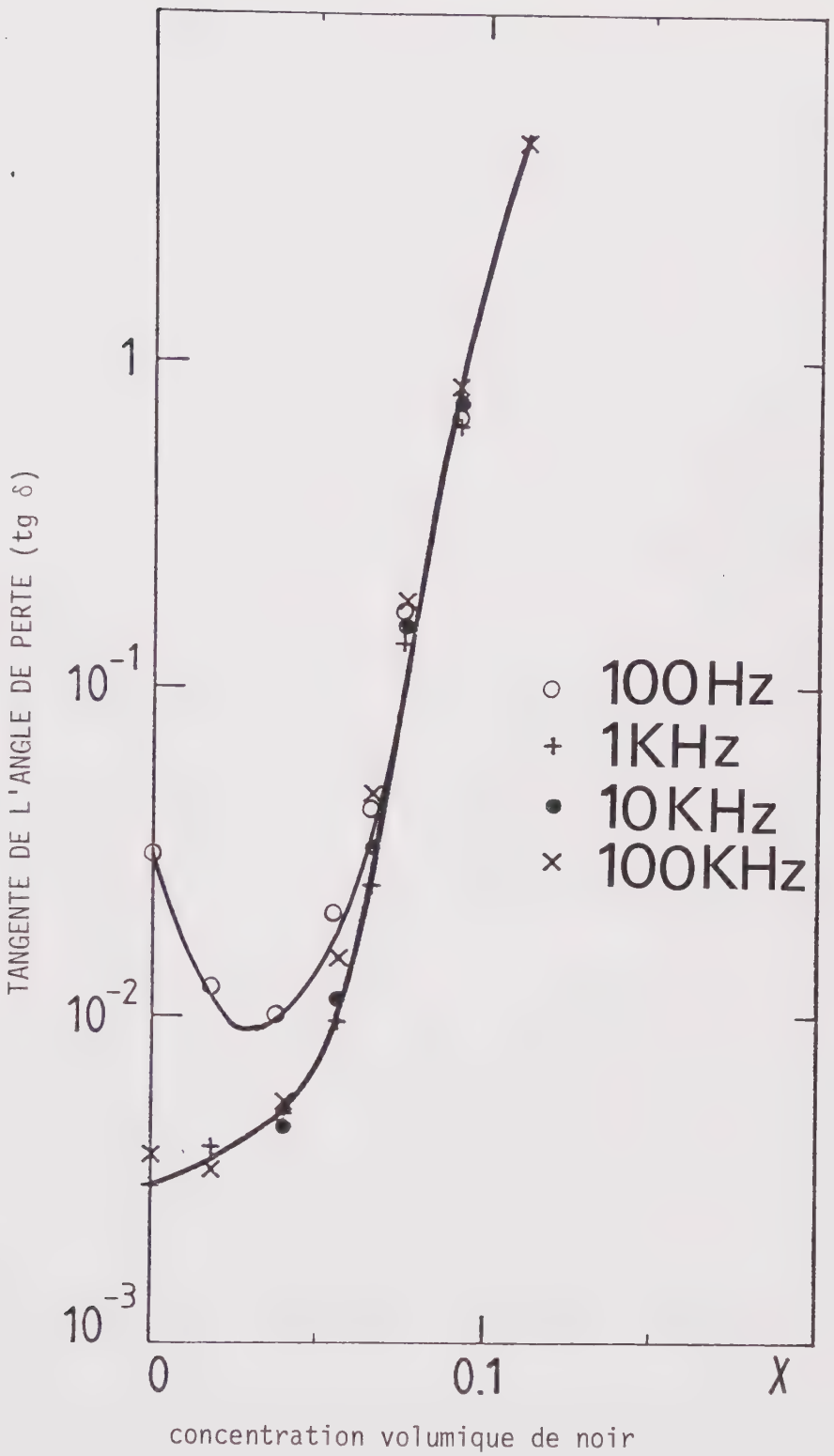


Figure 3 : Tangente de l'angle de perte (tg δ) du polyisoprène chargé de noir en fonction de la concentration volumique de noir.

La tangente de l'angle de perte définie par $tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ montre aussi de grandes valeurs à l'approche du seuil, celles-ci décroissent jusqu'à une fréquence voisine de 1 KHz et croissent ensuite (figure 4).

Nous avons reporté sur la figure 5 les variations de la constante diélectrique du PVF_2 chargé de noir conducteur en fonction de la concentration de noir. On remarque que pour ce matériau la constante diélectrique montre aussi de grandes valeurs au voisinage du seuil ($\simeq 10^4$), mais celles-ci dépendent moins de la fréquence que dans le cas du polyisoprène chargé, on peut donc supposer que les interactions entre la matrice de polymère et le noir influent sur les propriétés diélectriques du composite [1].

Le comportement de ε' aux faibles concentrations de noir a déjà été étudié en détails dans le paragraphe IV du chapitre précédent, pour caractériser la dispersion du noir. Nous rappelons seulement que nous avons utilisé la théorie due à Bruggeman [2], et dans laquelle ont été introduits deux facteurs empiriques [3], afin de rendre compte des valeurs mesurées de ε' qui sont supérieures à celles données par la formule de Bruggeman non modifiée.

Dans la suite nous nous attachons à deux points :

- l'origine des dépendances de ε' et ε'' avec la fréquence,
- l'élaboration d'un modèle statique simple qui peut rendre compte de la divergence de ε' observée à l'approche du seuil.

II - DEPENDANCE DE ε' ET ε'' AVEC LA FREQUENCE

Afin de dénombrer les phénomènes physiques capables de produire cette dépendance temporelle, les valeurs des fréquences utilisées sont très utiles. Les notres qui relèvent du domaine basses fréquences ($f \in$ [100 Hz, 100 KHz]), excluent par exemple une dépendance temporelle due aux vibrations (électroniques ou atomiques) dont les fréquences de résonance sont de plusieurs décades supérieures [4]. Seules les dépendances fréquentielles dues à la conductivité statique, aux relaxations d'origines dipolaires ou aux charges d'espace peuvent être analysées dans cette gamme de fréquences.

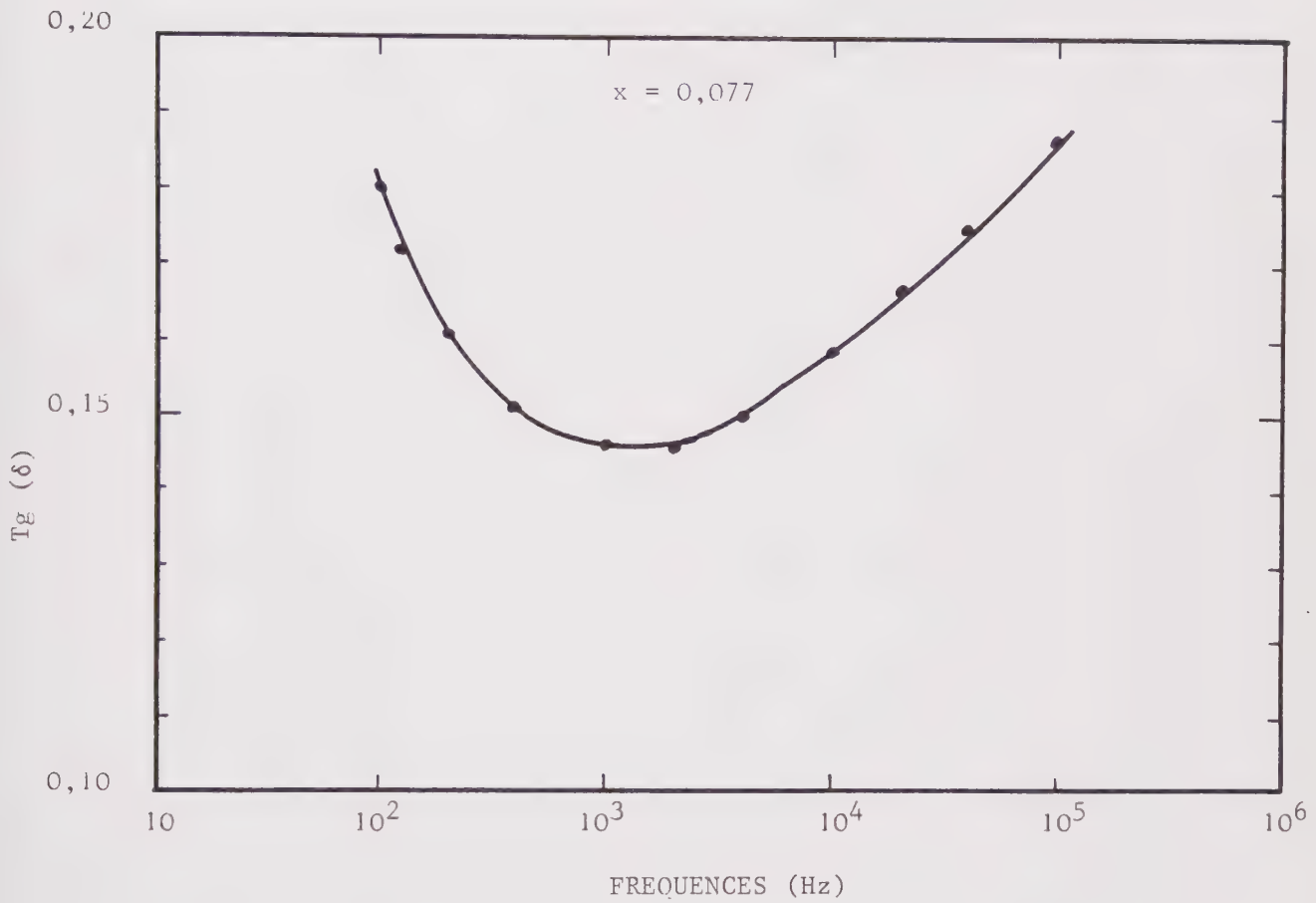


Figure 4 : Variations de la tangente de l'angle de perte en fonction de la fréquence. Echantillons de polyisoprène chargé avec une concentration volumique de noir x = 0,077.

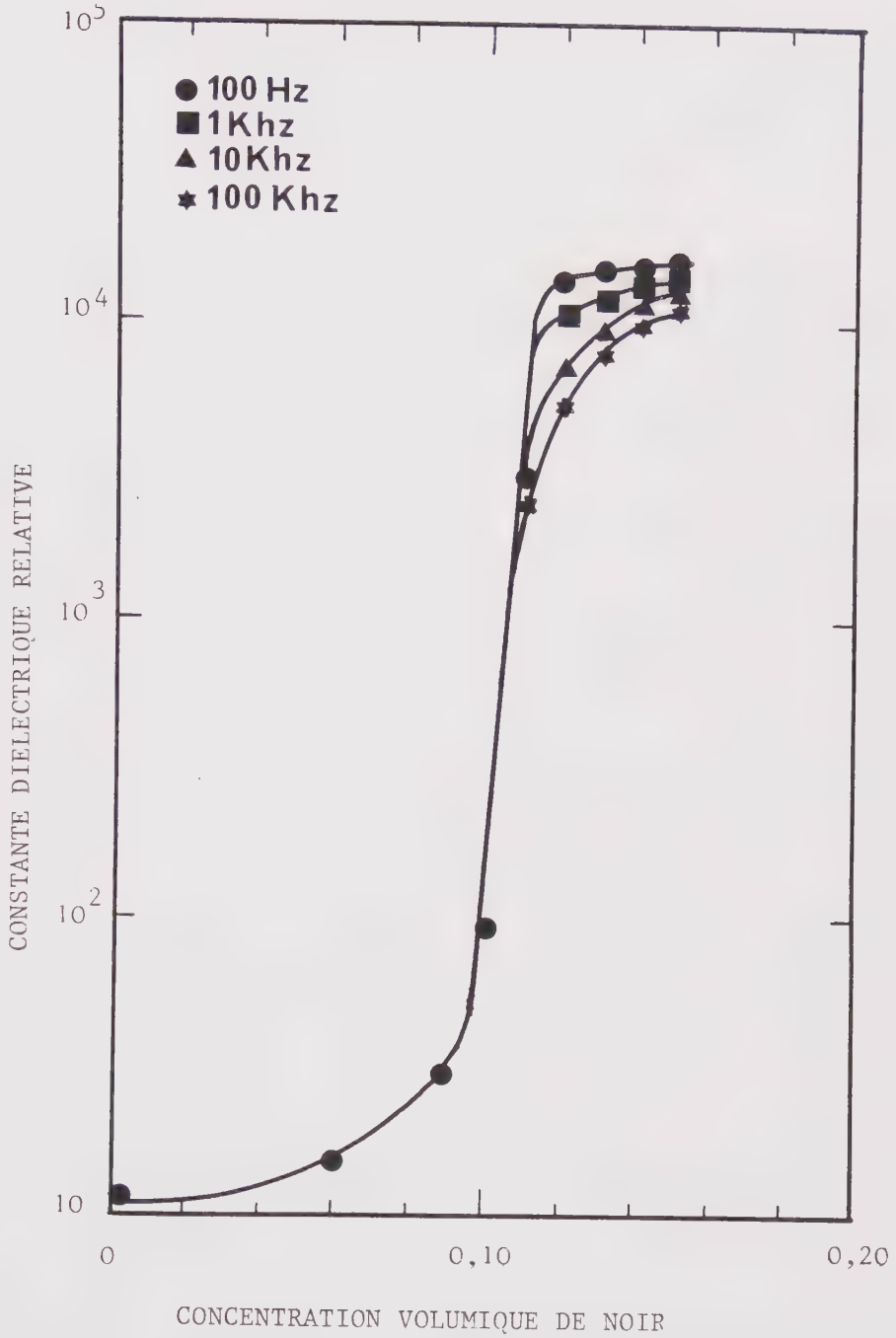


Figure 5 : Constante dielectrique relative du PVF_2 chargé de noir de carbone conducteur en fonction de la concentration volumique de noir. Mesures à basses fréquences (100 Hz-100 KHz).

Nous avons reporté sur les figures 6 et 7 les parties réelles ε' et imaginaires ε'' de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence, pour les échantillons chargés respectivement avec 7,7 % et 9,4 % en volume de noir. Pour les concentrations inférieures il n'y a plus de dépendance de ε' et ε'' avec la fréquence.

Nous observons 4 courbes décroissantes et monotones, celles qui représentent ε'' en fonction de la fréquence f ne sont pas de la forme $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0 f}$; la conductivité statique σ n'est donc pas le seul effet qui existe, d'autres causes de pertes diélectriques peuvent être présentes, telles que les relaxations de charges d'espace.

Les quelques considérations précédentes n'ont pas la prétention d'expliquer la dépendance en fréquence de la constante diélectrique ε' et des pertes ($tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$). Le domaine de fréquences que nous utilisons est en effet trop étroit pour une analyse complète.

Aux basses fréquences ($f < 1$ KHz) $tg\delta$ est probablement gouverné par la conductivité statique σ ($\varepsilon''_\sigma = \frac{\sigma}{2\pi f\varepsilon_0}$) du polyisoprène chargé de noir.

Aux fréquences supérieures ; $tg\delta$ croit et ε' décroit, là aussi plusieurs phénomènes peuvent en être responsables, comme par exemple la présence relaxations à des fréquences supérieures à 100 KHz dont l'origine est encore impossible à préciser dans le cadre de ce travail.

III - SIMULATION NUMERIQUE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE

III.1. Objectif de cette simulation

Nous allons vérifier à l'aide d'une simulation sur ordinateur, si un modèle géométrique simple, peut rendre compte de la divergence expérimentale de la constante diélectrique au voisinage inférieur du seuil de conductivité.

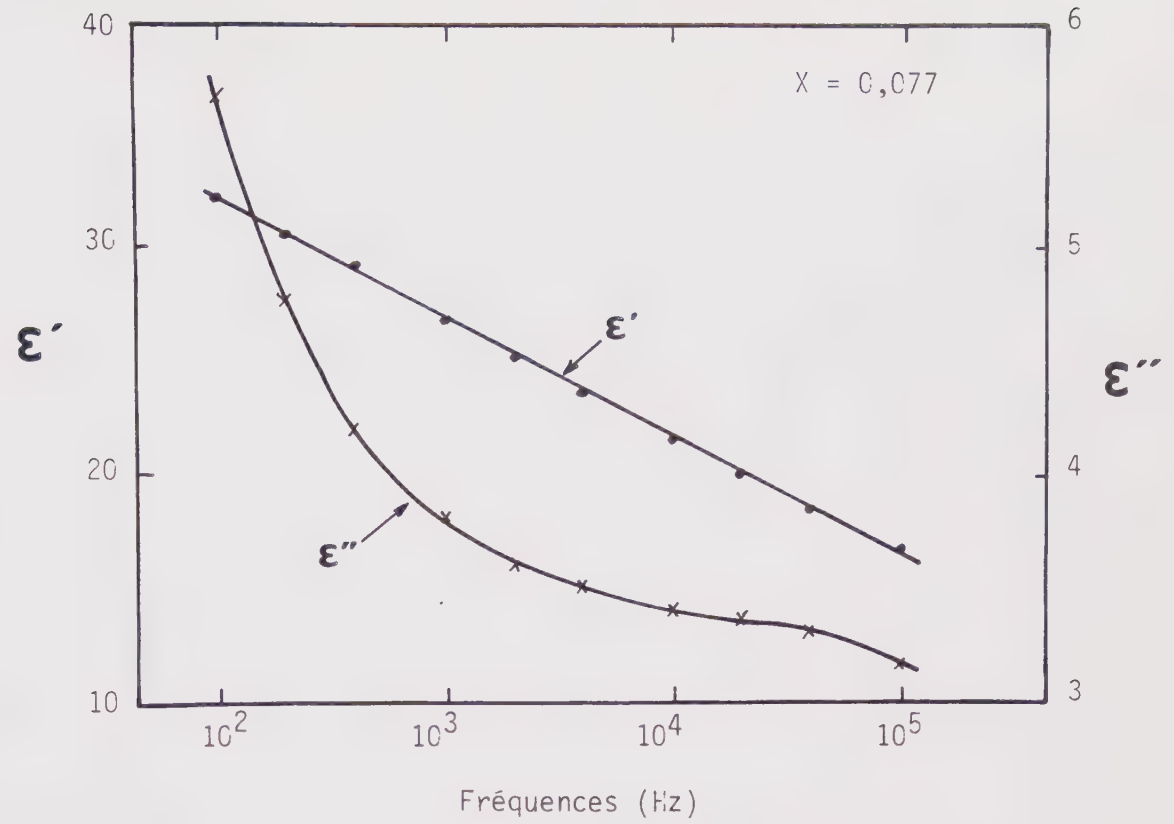


Figure 6 : Variations des parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la constante diélectrique du polyisoprène contenant 7,7 % de noir, en fonction de la fréquence.

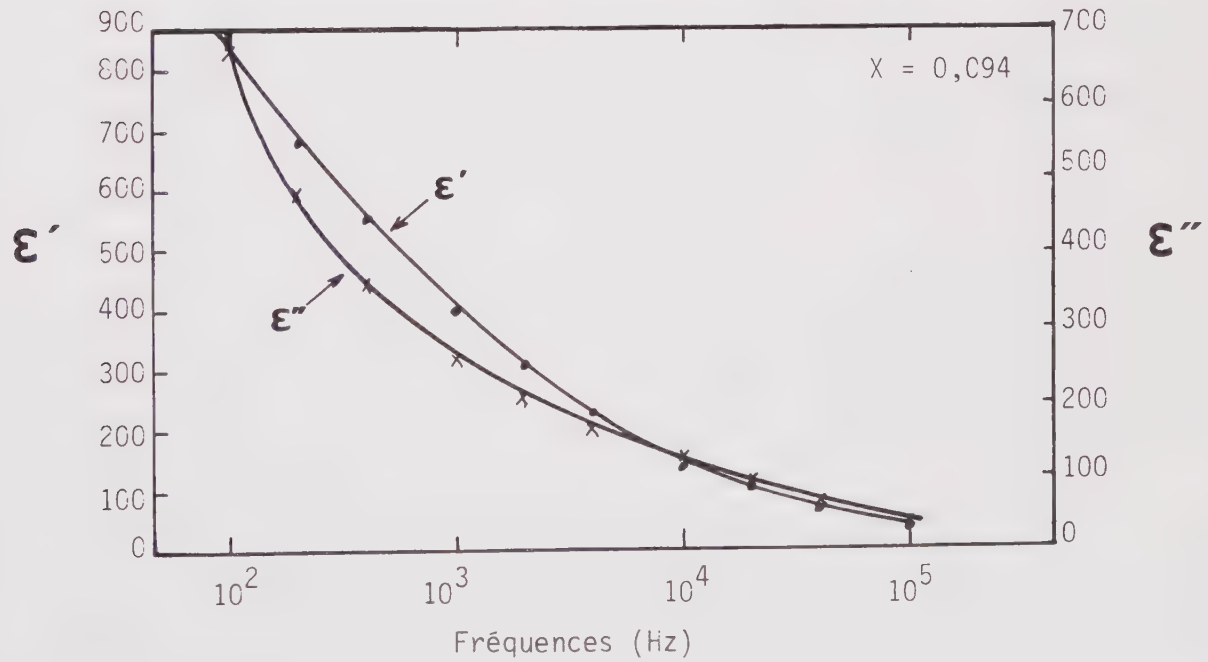


Figure 7 : Variations des parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la constante diélectrique du polyisoprène contenant 9,4 % de noir, en fonction de la fréquence.

Dans ce modèle nous ignorons totalement les pertes diélectriques et c'est pour cette raison que nous parlons de constante diélectrique statique. Nous travaillons dans des espaces bidimensionnels et tridimensionnels, dans chaque cas nous vérifions si nous retrouvons les bonnes valeurs des seuils de percolation théoriques. Avec l'espace de dimension deux on peut d'une part vérifier si la constante diélectrique ainsi calculée présente une divergence au voisinage du seuil et d'autre part si cela est le cas, en tirer un exposant critique. Dans cet espace, des considérations d'ordre topologique permettent de penser que l'exposant critique de la constante diélectrique au-dessous du seuil, est identique à celui de la conductivité au-dessus du seuil. Une comparaison entre la valeur de cet exposant et celle obtenue à l'aide de la simulation de la constante diélectrique, fournit un autre test de la méthode de calcul utilisée. Avec l'espace de dimension trois la meilleure vérification possible est celle faite avec les valeurs expérimentales de ε.

III.2. Hypothèses

Le point de départ du calcul de la constante diélectrique statique, que l'espace soit de dimension deux ou trois, est un effet géométrique. Nous nous intéressons à la forme des amas statistiques de particules conductrices, et plus particulièrement à celles des amas qui sont en contact avec chacune des électrodes.

Nous faisons trois hypothèses, la première concerne la matrice isolante ; nous supposons qu'il s'agit d'un isolant parfait ($\sigma_m \equiv 0$) et que sa rigidité diélectrique est très élevée. Dans le composite les "claquages" sont donc exclus et la conductivité est identiquement nulle au-dessous du seuil.

La deuxième hypothèse est faite sur la structure du matériau, nous découpons celui-ci en petits cubes (carrés à 2D) qui ont une probabilité donnée p d'être conducteur, et une probabilité q = 1 - p d'être isolant (matrice). Nous avons simplement défini un réseau cubique (réseau carré à 2D) dont chaque noeud peut être occupé par un petit cube conducteur ou isolant.

La troisième hypothèse se rapporte à la forme des particules conductrices, dans le calcul nous les supposons de formes cubiques, mais néanmoins nous leur assignons une coordinance égale à 6 (égale à 4 à 2D). Cela revient à dire que deux particules adjacentes sont au même potentiel électrique si et seulement si elles sont en contact par l'une de leurs 6 faces, les 8 coins sont exclus.

Ces trois hypothèses ont l'avantage de simplifier les calculs, mais elles ne permettent pas de construire un matériau qui soit une fidèle reproduction des matériaux réels utilisés. On espère néanmoins que le comportement des grandeurs physiques étudiées sur ce milieu modèle, en particulier celui de la constante diélectrique, aura les mêmes caractéristiques principales que celles issues des mesures sur les milieux réels, du fait de la présence des amas statistiques de particules dans les deux cas.

III.3. Méthode de calcul

a) Que veut-on calculer ?

Ce que l'on veut faire est simple. Nous prenons un cube constitué de N^3 petits cubes d'arête égale à l'unité, celle du grand cube est alors égale à N. Nous supposons qu'une fraction p de ces N^3 petits cubes, soit pN^3 cubes, sont conducteurs et distribués aléatoirement dans le grand cube conformément à la deuxième hypothèse. Les cubes restants, soit une fraction $q = 1 - p$, sont constitués d'un isolant dont la constante diélectrique peut prendre n'importe quelle valeur, pourvu qu'il satisfasse à la première hypothèse. On calcule ensuite la capacité de ce cube de matériau composite, et puisque l'on a un condensateur plan de dimensions connues, on obtient immédiatement la constante diélectrique du matériau.

b) Méthode utilisée

Soit "p" la fraction de cubes conducteurs, on détermine si un cube pris au hasard dans le matériau est isolant ou conducteur à l'aide de la méthode de Monte Carlo [5] prise dans sa version la plus simple. Ici en effet la probabilité est discrétisée et elle ne prend que deux valeurs :

$p \rightarrow$ le cube est conducteur

$q = 1 - p \rightarrow$ le cube est isolant.

Pour chaque particule nous tirons un nombre aléatoire z compris dans l'intervalle $]0,1]$, si :

. $z \in]0, p]$ le cube est conducteur,

. $z \in]p, 1]$ le cube est isolant.

Pour que le calcul soit possible il faut être capable de déterminer la position des cubes, de connaitre leur état (isolant ou conducteur) ainsi que celui de ses 4 ou 6 plus proches voisins suivant la dimension de l'espace. Dans ce but nous utilisons un tableau comportant autant de variables que de petits cubes, chaque variable peut être nulle et représente alors un cube isolant, ou égale à un ce qui signifie que le cube est conducteur. La position des cubes est repérée par leurs 3 coordonnées X, Y, Z dans un repère porté par les arêtes de l'échantillon cubique. Le tableau utilisé étant de dimension 1, il faut prendre garde de toujours lire dans le même ordre les coordonnées, un cube repéré par X, Y, Z sera associé à la variable d'indice : $i = (Z-1)N^2 + (Y-1)N + X$, si N^3 est le nombre total de cubes.

Afin d'alléger la rédaction nous appellerons dorénavant les petits cubes conducteurs, des particules.

Le problème le plus complexe qui reste à résoudre consiste à différencier les particules. En effet deux particules appartenant chacune à deux amas isolés électriquement ne sont pas au même potentiel. Une solution consiste à indicer chaque particule à l'aide du critère suivant : deux particules appartenant au même amas statistique ont le même indice, et deux particules appartenant à deux amas isolés l'un de l'autre ont des indices différents. A cet effet nous utilisons un deuxième tableau de même longueur que le premier, dans lequel nous rangeons les indices des particules. La position d'une particule à l'intérieur de ce tableau est déterminée de la même manière que pour le précédent.

. Détermination du seuil de percolation

Avec cette méthode on peut déterminer facilement si un échantillon donné comportant une fraction p de particules est conducteur. Il n'y a simplement qu'à relever les valeurs des indices des amas en contact avec une électrode, et à les comparer à celles des indices des amas en contact avec l'autre électrode. Si au moins deux valeurs sont égales, cela signifie qu'au moins un amas joint les deux électrodes, ce qui rend alors l'échantillon conducteur.

. Calcul de la constante diélectrique

Dans cette partie du programme nous différencions encore plus les particules. Nous distinguons en effet les particules qui appartiennent à des amas en contact avec l'une ou l'autre des deux électrodes, de celles appartenant à des amas isolés au sein de la matrice. Nous introduisons alors un nouvel indice qui peut prendre 3 valeurs, une correspondant aux particules dont le potentiel est celui d'une électrode, la seconde valeur s'attache à celles qui ont le potentiel de l'autre électrode et enfin la troisième concerne les particules restantes.

Pour calculer la capacité de l'échantillon,et puisque celui-ci a été décomposé en un réseau cubique conformément à la deuxième hypothèse, on décrit l'échantillon colonne par colonne puis ligne par ligne en s'attachant aux différents indices. Plusieurs cas peuvent se présenter. Nous les avons schématisés sur la figure 8, nous ne montrons que des figures à deux dimensions mais il est clair qu'à trois dimensions rien n'est changé puisque l'on a alors une superposition de plans. Il s'agit là des 3 cas de base, et nous supposons que la dernière particule rencontrée dans la colonne est au potentiel de l'électrode inférieure, sur la figure il s'agit plus simplement de l'électrode elle-même. La particule suivante peut avoir un potentiel différent de celui des électrodes (figure 8-a), ou celui de l'électrode supérieure (figure 8-b), ou encore celui de l'électrode inférieure qui est alors aussi celui de la dernière particule rencontrée (figure 8-c). Dans les

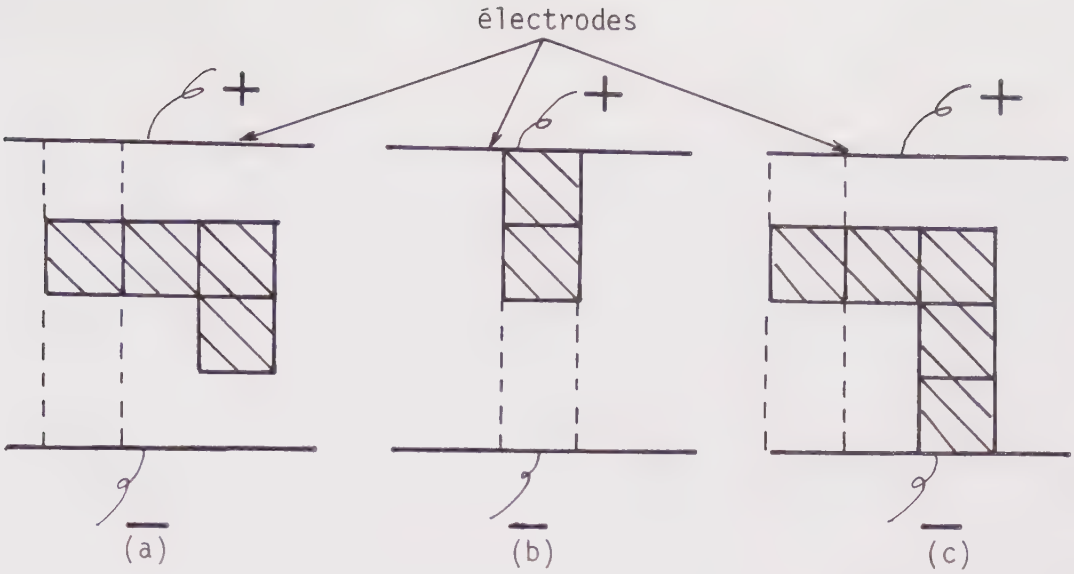


Figure 8 : Représentation des 3 cas de base que l'on peut rencontrer lorsque la dernière particule conductrice est au potentiel d'une des électrodes (ici c'est celui de l'électrode inférieure). Les pointillés délimitent la colonne étudiée.

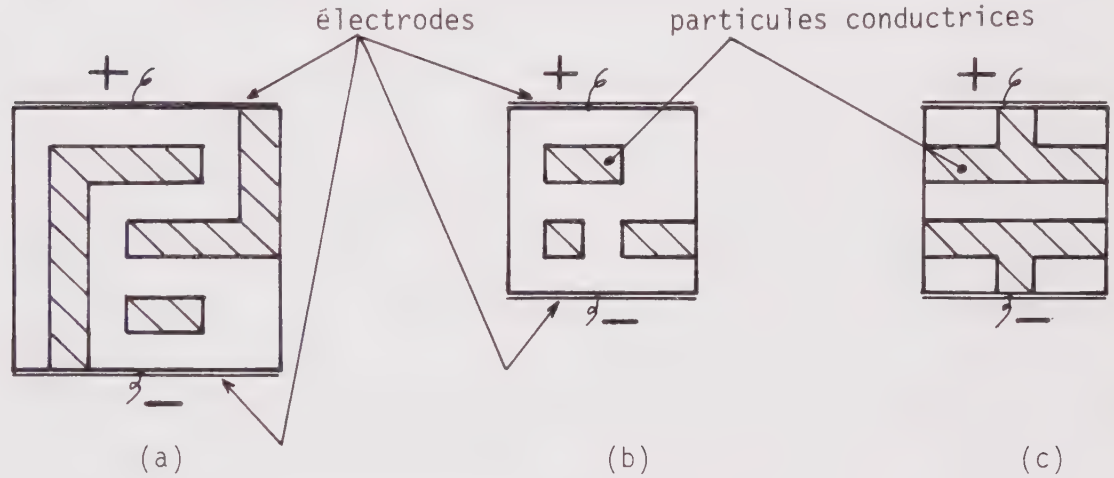


Figure 9 : Quelques cas particuliers simples. Le cas (c) est particulièrement important car il permet une première vérification de la méthode de calcul de la constante diélectrique.

cas réels nous aurons une association plus ou moins complexe de ces cas de base, telles que celles représentées sur la figure 9 et qui font partie d'un ensemble de cas particuliers, dont nous avons calculé la capacité "manuellement" et à l'aide du programme afin de tester celui-ci.

Il reste à regarder comment on associe les différentes capacités obtenues suivant les cas rencontrés. Trois éventualités sont à considérer :

- un ensemble de particules isolées est compris entre deux particules au potentiel des électrodes (figure 10). Nous avons alors un ensemble de capacités en séries. Elles contribuent à ce que nous appellerons "la capacité due aux autres amas".

- un ensemble de particules isolées est compris entre deux particules ayant le même potentiel (figure 11). Nous considérons leur contribution à la capacité comme nulle.

- deux particules ayant le potentiel de chacune des électrodes sont en regard l'une de l'autre (figure 12). Dans ce cas nous ajoutons directement la contribution de cette capacité à celles du même type déjà rencontrées dans la même colonne ou dans les colonnes précédemment étudiées. Nous avons en effet un ensemble de capacités en parallèle dont la somme des valeurs donne celle de la capacité résultante.

Nous avons représenté un exemple simple dans lequel les trois éventualités interviennent (figure 13).

c) Matériels utilisés

Nous venons de décrire dans ses grandes lignes le programme que nous utilisons pour le calcul de la constante diélectrique statique, un organigramme succint est joint dans l'annexe 2. Il s'agit d'une part d'un modèle simple et d'autre part une optimisation du programme est certainement possible. Le langage utilisé est le BASIC, ce choix peut sembler mauvais (nombre de noms de variables réduit, tableaux de dimension maximale égale à 2, variables

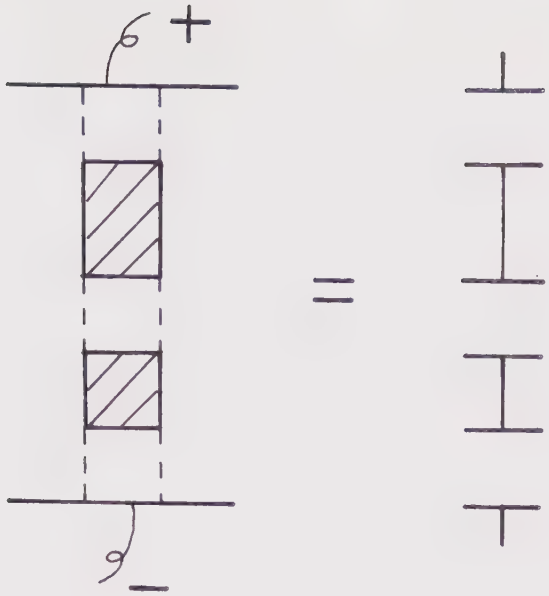


Figure 10 : Particules isolées comprises entre deux particules ayant chacune le potentiel d'une électrode.

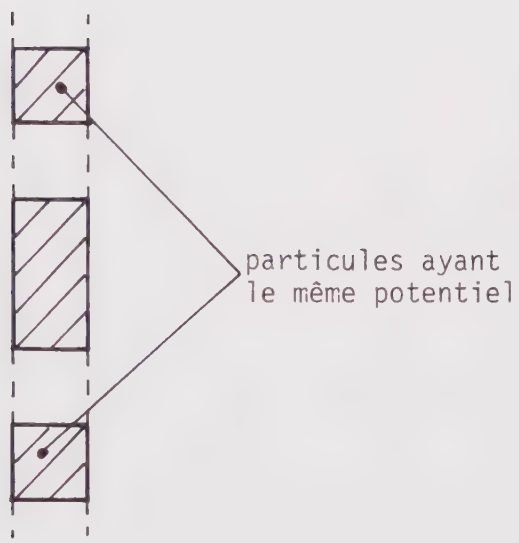


Figure 11 : Particules isolées comprises entre deux particules ayant le même potentiel.

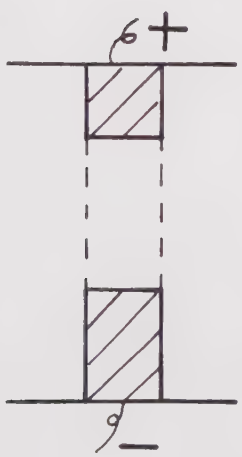


Figure 12 : Particules ayant chacune le potentiel d'une des électrodes et uniquement séparées par une épaisseur de diélectrique

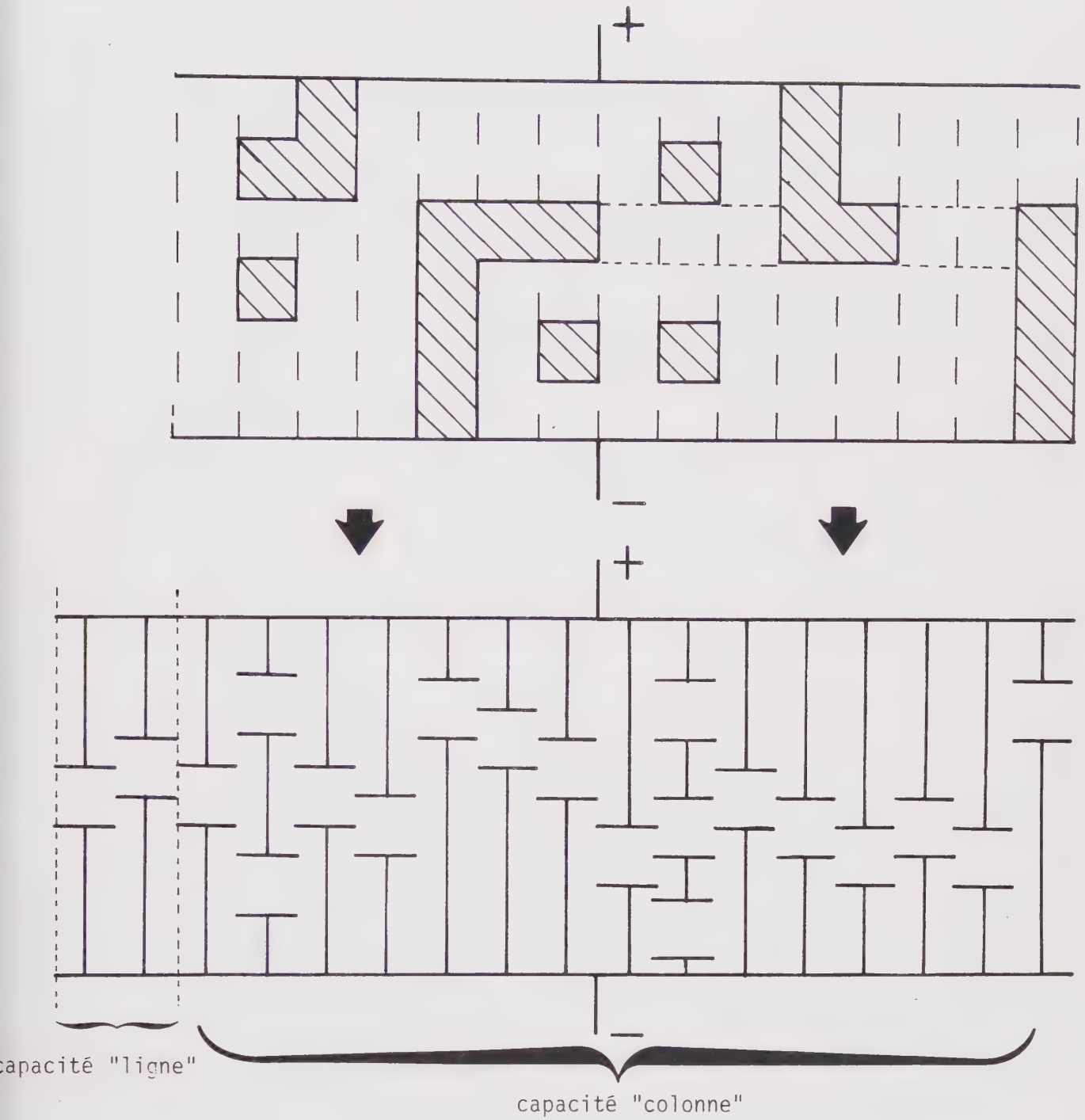


Figure 13 : Exemple dans lequel les différentes possibilités précédemment citées sont présentes.

des sous-programmes internes au programme principal par exemple), mais il tient à des considérations matérielles. Nous avons en effet débuté à l'aide d'un mini-calculateur (HP 85) qui utilise le BASIC, il nous a permis de mettre le programme au point et notamment dans le cas de la dimension 2 de visualiser les échantillons sur l'écran. La figure 12 du chapitre II représente d'ailleurs des photographies de l'écran. Malheureusement il s'est avéré que la capacité mémoire est trop petite et que surtout le temps d'exécution est trop long (environ 24 heures pour le calcul de la constante diélectrique d'un échantillon (14 x 14 x 14) et avec la probabilité p = 0,30). Nous avons donc changé de machine tout en conservant le langage afin de ne pas refaire complétement le programme. Tous les résultats présentés à 2D ont été effectués sur un IBM 3033 du centre de calcul de THOMSON-CSF. Si à 3D le temps de calcul est considérablement réduit (presque un facteur 1000), il reste que le prix de revient d'une seconde de calcul est assez élevé, ce qui apporte une autre limitation.

III.4. Résultats

a) Vérification de l'uniformité de la série de nombres aléatoires

La distribution spatiale des particules dans le matériau est effectuée à l'aide d'un ensemble de nombres aléatoires sur l'intervalle $]0,1]$. Il est donc primordial de vérifier le caractère aléatoire de ces nombres et le fait que deux tirages successifs n'engendrent pas la même série. Le tirage utilise une fonction BASIC générant la série de nombres aléatoires qui est fondée sur la méthode du "nombre congru modulo a" ; on se donne deux nombres a et b et on pose $x_{i+1} = b\ x_i$ (modulo a), a et b doivent être grands.

Bien que nous ne mettions pas en doute la fonction BASIC utilisée, nous avons fait une rapide vérification en effectuant deux tirages successifs de 20 000 nombres aléatoires sur l'intervalle $]0,10]$. Nous calculons ensuite les probabilités qu'un nombre soit compris dans les intervalles $]0,1]$, $]1,2]$, ... $]9,10]$. Nous résumons ces résultats dans le tableau suivant :

	P]0,1]	P]1,2]	P]2,3]	P]3,4]	P]4,5]	P]5,6]	P]6,7]	P]7,8]	P]8,9]	P]9,10]	$\sum_i P_i$
1er Tirage	0,1023	0,1006	0,1024	0,0986	0,0987	0,0965	0,1006	0,1011	0,1008	0,0984	1,0000
2ième Tirage	0,1008	0,0987	0,1030	0,1010	0,1018	0,0970	0,0988	0,1002	0,0998	0,0989	1,0000

On constate premièrement que les probabilités associées à chaque tirage sont différentes, ce qui signifie que les séries de nombres aléatoires ne sont pas identiques. La deuxième constatation montre que chaque probabilité est presque égale à 0,1 qui est la valeur attendue pour une distribution uniforme des nombres sur $]0,10]$.

b) Constante diélectrique

Dans l'espace à deux dimensions nous avons travaillé sur des réseaux comportant (40 x 40) et (50 x 50) sites possibles pour les particules. Chaque point nécessite environ 20 secondes de calcul (IBM 3033) et nous en avons effectué plus d'une centaine. Nous avons reporté sur la figure 14 les valeurs de la constante diélectrique calculées à l'aide du programme, en fonction de la fraction p de sites occupés par des particules. Certains points qui correspondent à des valeur de $p > 0,54$ n'ont pas été reportés sur la courbe car lors du calcul, l'échantillon s'est révélé conducteur. Pour $p > 0.61$ tous les points que nous avons calculés,ont montré des échantillons conducteurs, c'est à dire que nous sommes au-dessus du seuil de percolation. Nous avons choisi arbitrairement la constante diélectrique de la matrice égale à 1. Le phénomène le plus remarquable est l'allure de la courbe moyenne déterminée par tous les points. Elle croit très faiblement lorsque la fraction p varie de 0 jusqu'à environ 0,55, puis pour p compris entre 0,55 et 0,61 la croissance devient très rapide, au delà, $p > 0,61$, la constante diélectrique n'est plus définie car le matériau simulé est conducteur.

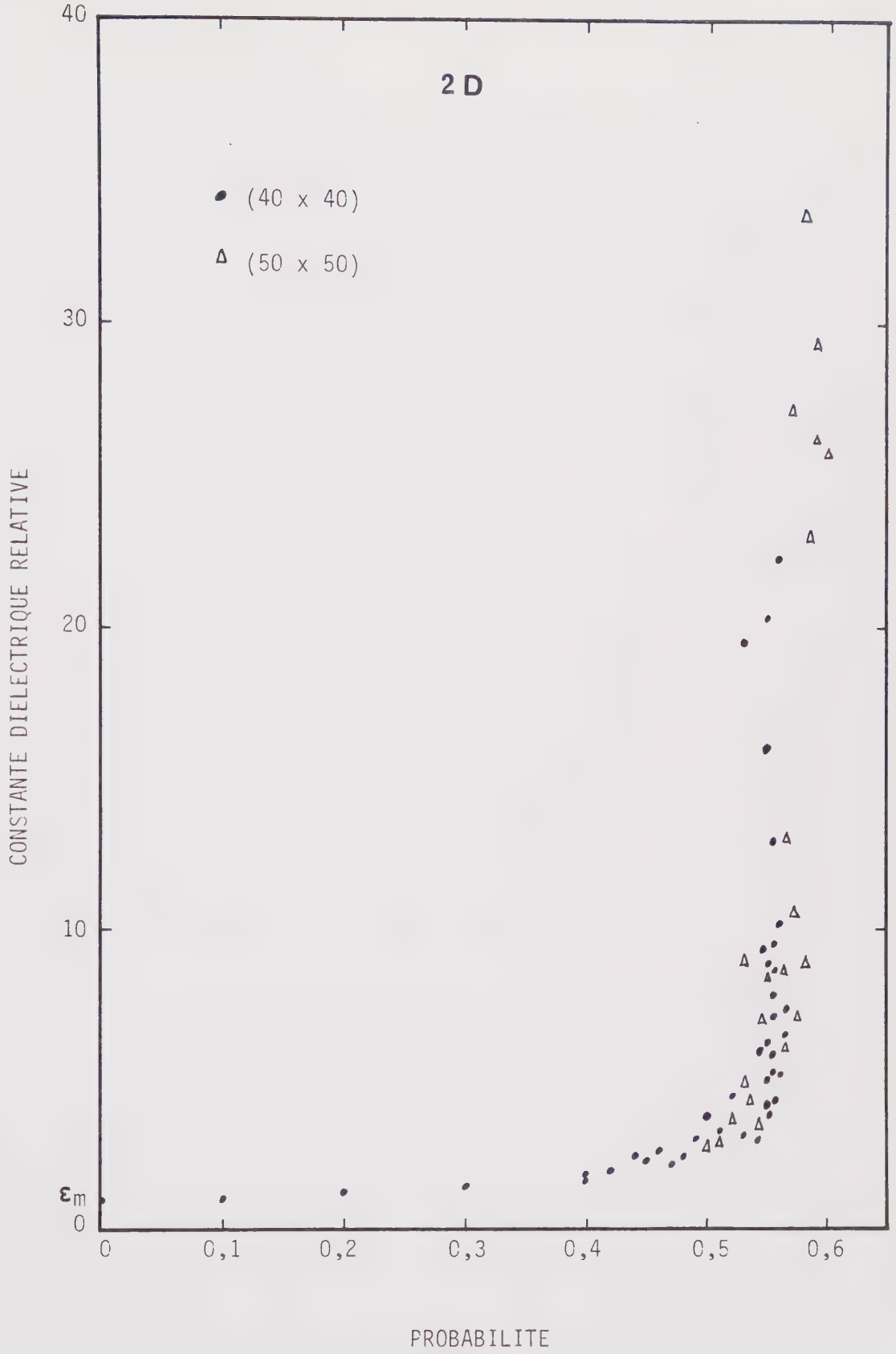


Figure 14 : Variations de la constante diélectrique simulée sur un réseau carré (40x40) et (50x50) en fonction de la probabilité qu'un site soit conducteur. Au voisinage du seuil le réseau de longueur 50 donne des valeurs de ε supérieures à celles fournies par le réseau de longueur 40. La constante diélectrique de la matrice ε_m est égale à 1.

Dans l'espace à trois dimensions, nous avons utilisé des réseaux de longueurs inférieures à celles du cas bidimensionnel, car le nombre de sites possibles devient vite très important ainsi que le temps de calcul. La taille des échantillons étudiés varie entre (15 x 15 x 15) et (20 x 20 x 20). La figure 15 montre les points obtenus à l'aide du programme. Pour des valeurs de p supérieures à 0,30, les échantillons que nous avons étudiés sont conducteurs et la constante diélectrique n'est alors plus définie. Pour des probabilités p inférieures à 0,30, nous avons encore rencontré quelques échantillons conducteurs pour des valeurs de p comprises dans l'intervalle (0,27, 0,30). Si l'on trace une courbe moyenne déterminée par tous les points, on constate comme dans le cas bidimensionnel, une faible croissance de la constante diélectrique ainsi calculée lorsque p varie de 0 à $\sim$ 0,29, la valeur maximale que l'on obtient est alors de l'ordre de une fois et demi celle de la constante diélectrique de la matrice (prise arbitrairement égale à 1). En revanche dans l'intervalle (0,29 ; 0,30), donc pour une faible variation de p, on obtient des valeurs de la constante diélectrique du composite égale à 4 fois celle de la matrice. Ces résultats du cas 3D sont moins impressionnants que ceux obtenus à 2D, pour lesquels des valeurs de la constante diélectrique égales à presque 40 fois celle de la matrice sont atteintes, l'explication semble provenir de la petite taille des échantillons tridimensionnels, puisque le programme utilisé est le même dans les deux cas.

Nous avons aussi calculé par curiosité dans le cas bidimensionnel, la constante diélectrique exprimée en farad d'un mélange de deux diélectriques. Dans ce cas, on ne se préoccupe plus des agglomérats en contact avec les électrodes, le calcul est alors beaucoup plus simple (et aussi plus rapide). Dans chaque colonne reliant une électrode à l'autre opposée, on rencontre une succession de petits cubes de constante diélectrique ε_1 ou ε_2, si ε_1 et ε_2 sont les valeurs des constantes diélectriques des deux matériaux mélangés, ce qui forme un ensemble de capacités montées en séries, dont on peut calculer la valeur de la capacité équivalente. L'ensemble des colonnes représente un ensemble de capacités branchées en parallèle dont la somme est la capacité équivalente. Sur la figure 16 nous avons reporté les points obtenus

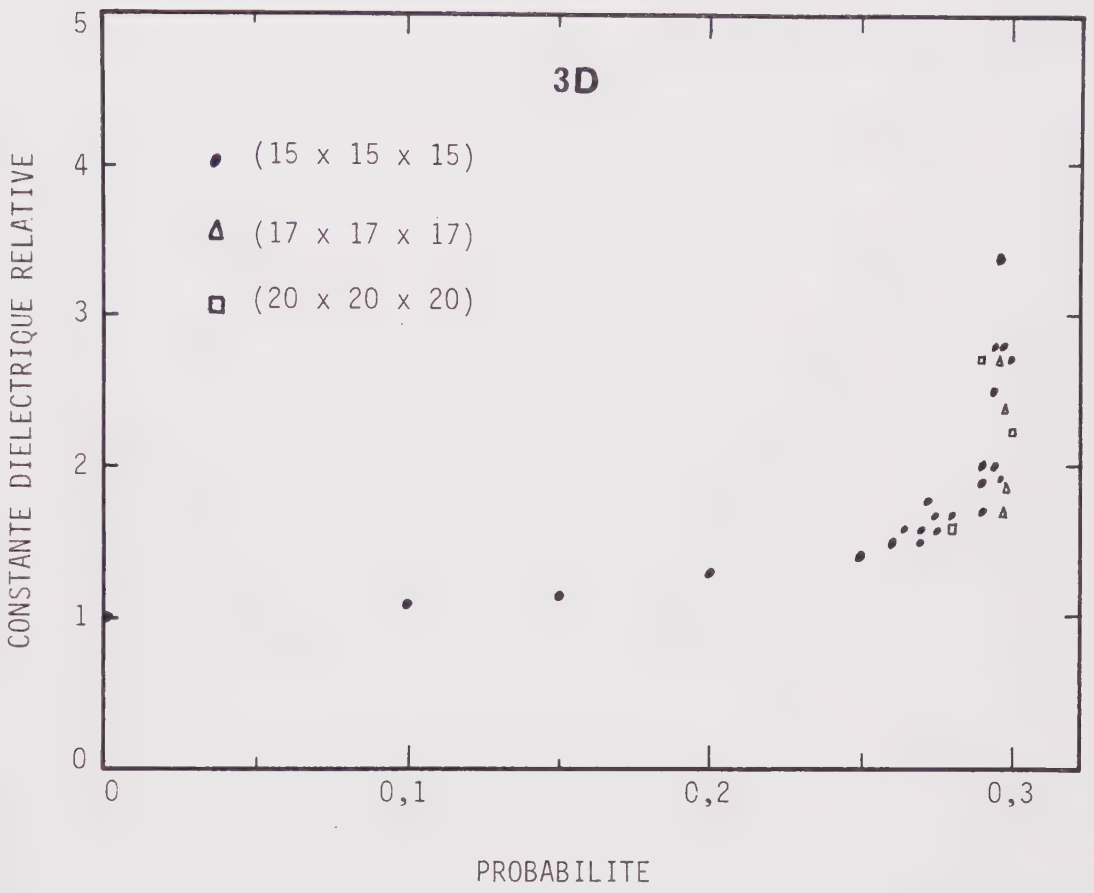


Figure 15 : Variations de la constante diélectrique simulée sur un réseau cubique (15x15x15), (17x17x17) et (20x20x20) en fonction de la probabilité qu'un site soit conducteur. La constante diélectrique de la matrice ε_m est égale à 1.

à l'aide du HP 85 sur un réseau 30 x 30, la constante diélectrique de la matrice a pour valeur $\varepsilon_1 = 11$ et celle des particules $\varepsilon_2 = 15\,000$. Ce cas correspond au mélange d'une poudre diélectrique ferroélectrique avec le polymère PVF_2. La constante diélectrique du composite croit régulièrement de 11 à $\sim$ 100 lorsque la fraction p de particules varie de 0 à 0,88, elle passe ensuite rapidement de 100 à 15 000 dans l'intervalle $]0{,}88 ; 1{,}00]$.

Sur les mêmes échantillons bidimensionnels de dimensions (30 x 30) nous avons calculé le nombre d'amas statistiques distincts, y compris les particules uniques, les points obtenus ont été reportés sur la figure 17. On observe que la courbe moyenne déterminée par tous les points passe par un maximum pour une valeur de p voisine de 0,40, puis le nombre d'amas décroit jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'un seul, ce qui se produit pour une valeur de p voisine de 0,90. L'explication de la forme de cette courbe est simple et connue ; lorsque la fraction de particules est faible il n'existe au sein du composite que des particules isolées et des amas ne comportant que peu de particules. Lorsque p augmente la taille des amas augmente aussi jusqu'au moment où l'encombrement est tel que les amas se connectent entre eux, nous sommes alors au maximum de la courbe. Puis p continuant de croître, les amas continuent de se connecter jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'un seul, qui sera l'échantillon entier lorsque $p = 1$.

En marge du phénomène physique étudié, nous avons observé par simple curiosité comment évolue le temps de calcul en fonction de la longueur du côté de l'échantillon à 2D et à 3D. Si ℓ est la longueur du réseau, nous nous attendons à ce que le temps de calcul varie en fonction de ℓ comme le volume de l'échantillon, c'est à dire $t \propto \ell^2$ à deux dimensions et $t \propto \ell^3$ à trois dimensions. En réalité nous trouvons les comportements suivants :

$$t \propto \ell^{4,2} \text{ à 2D} \quad \text{et} \quad t \propto \ell^6 \text{ à 3D.}$$

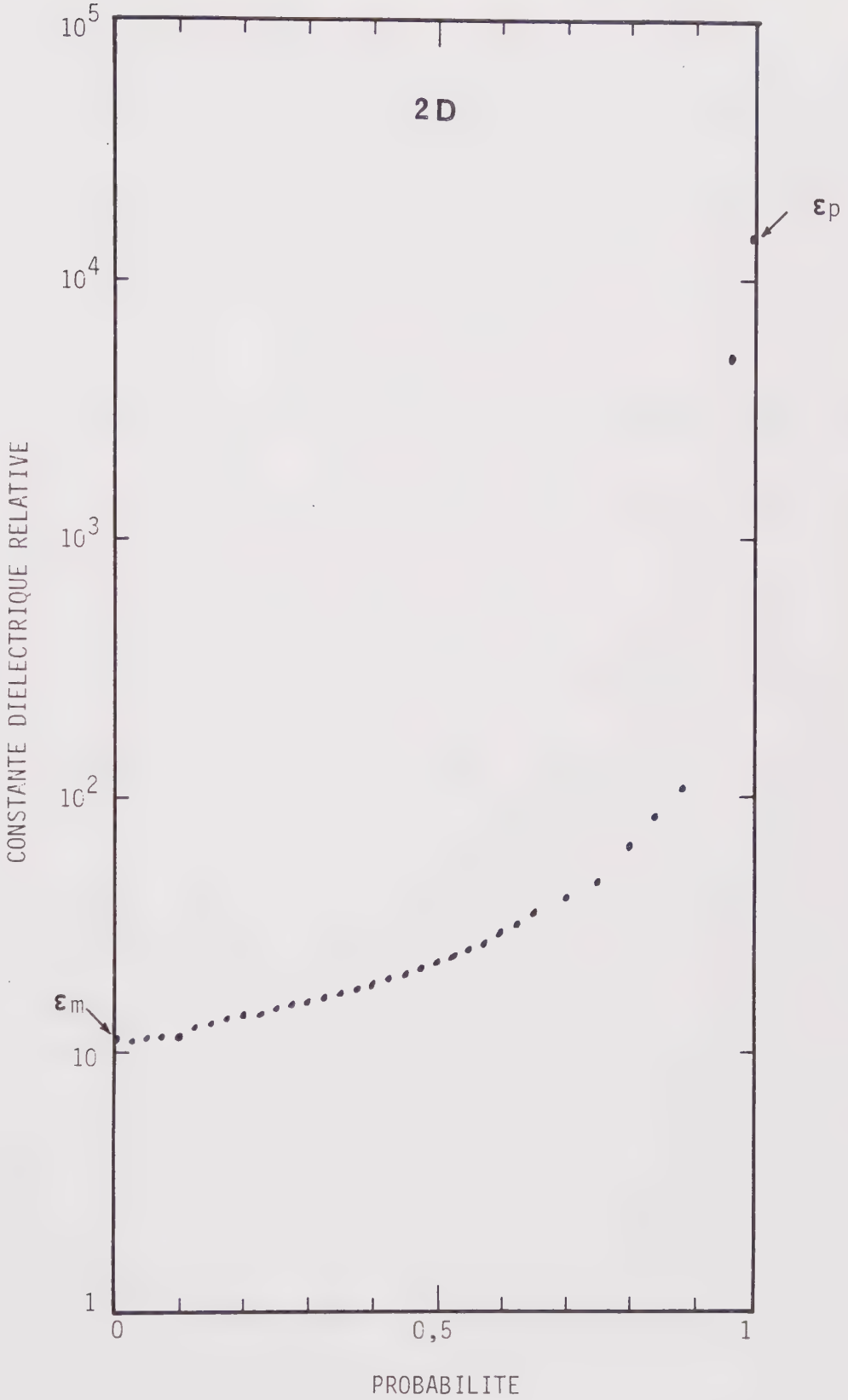


Figure 16 : Variations de la constante diélectrique simulée d'un mélange bidimensionnel de deux diélectriques en fonction de la probabilité qu'un site soit occupé par une particule. La constante diélectrique de la matrice ε_m est égale à 11 et celle des particules ε_p est égale à 15000. Le réseau utilisé est carré (30 x 30).

On peut donc penser que le temps de calcul varie comme ℓ^{2d} où ℓ est la longueur du réseau et d la dimension de l'espace. Il est possible que les effets de bords, constitués au niveau du calcul par les tests effectués afin de savoir si la particule se trouve sur le bord de l'échantillon, amènent ce comportement en puissance "2d".

III.5. Discussions

a) La valeur du seuil de percolation comme test de la simulation

Avec le programme utilisé nous obtenons la valeur du seuil de percolation :

$$0{,}55 < p_c^{(2)} < 0{,}61 \qquad \text{cas bidimensionnel,}$$

$$0{,}27 < p_c^{(3)} < 0{,}30 \qquad \text{cas tridimensionnel.}$$

Ces valeurs entachées d'une erreur due aux dimensions finies des échantillons sont néanmoins en accord avec celles communément admises (il ne faut pas confondre la probabilité de percolation qui est propre à chaque réseau, et que nous appelons dans ce paragraphe ; le seuil de percolation , avec la fraction volumique critique de phase conductrice, qui est indépendante du réseau utilisé, et qui est reliée à la probabilité de percolation par l'intermédiaire du facteur de remplissage du réseau - cf. chapitre I). Dans le tableau I du premier chapitre, on voit que la probabilité critique dans un réseau carré pour la percolation de site est égale à 0,590 et celle d'un réseau cubique simple pour le même type de percolation est égale à 0,307. La valeur du seuil est donc un test pour notre programme, en particulier pour la méthode d'indiçage qui sert à déterminer si un échantillon est conducteur ou non,et qui est aussi utilisée lors du calcul de la constante diélectrique.

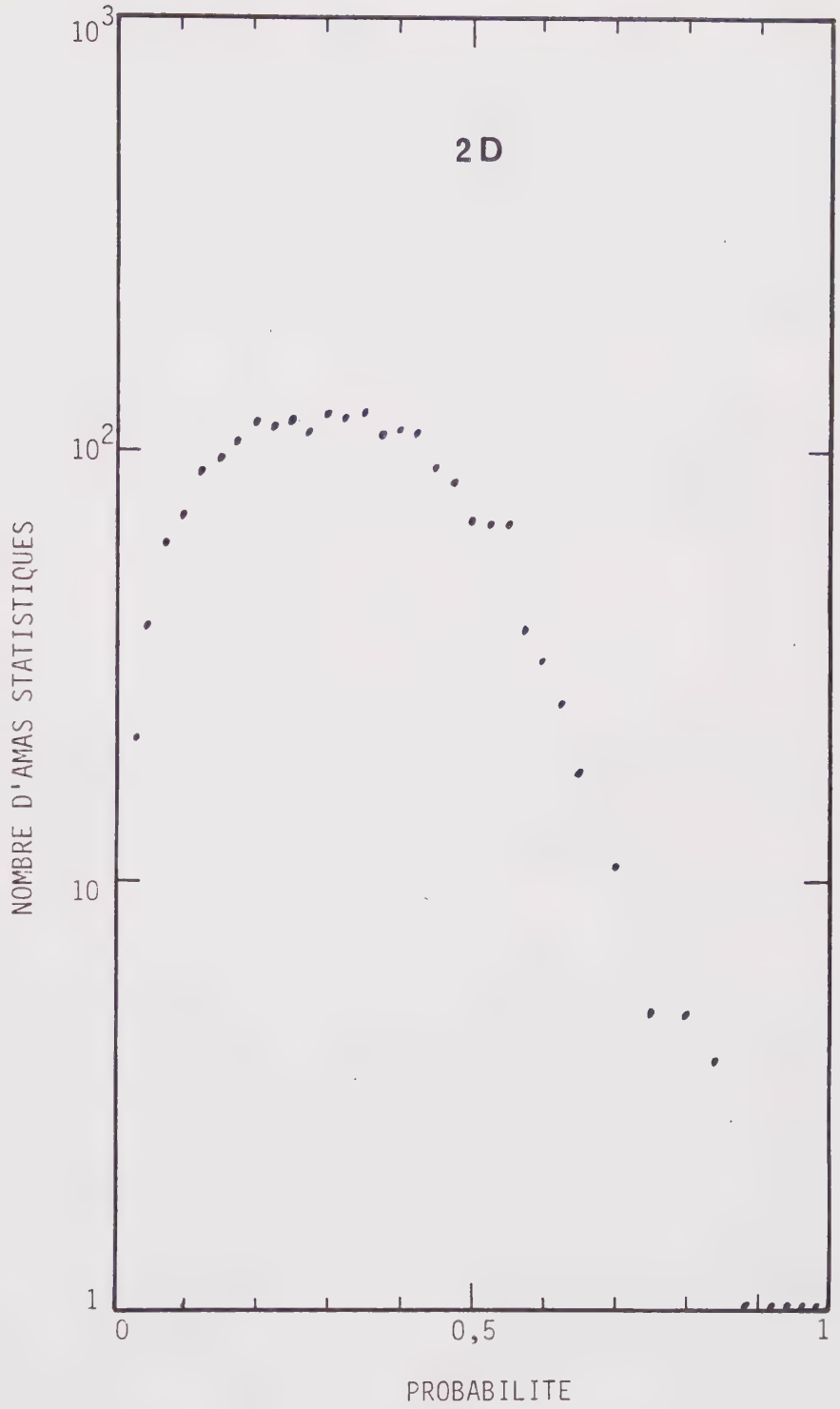


Figure 17 : Variations du nombre d'amas statistiques distincts de particules (y compris les particules individuelles) en fonction de la probabilité qu'un site soit occupé par une particule. Utilisation d'un réseau carré (30 x 30).

b) Divergence de la constante diélectrique dans le cas bidimensionnel

L'observation de la figure 14 montre une divergence de la courbe $\varepsilon = f(p)$ lorsque p est voisin du seuil de conductivité. Les valeurs forcément finies de la constante diélectrique sont simplement dues à la taille finie des échantillons.

A partir des points $\varepsilon = f(p)$ calculés à l'aide de la simulation, nous avons déterminé un exposant critique s tel que la constante diélectrique puisse se mettre sous la forme classique de la loi de puissance suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_o \, (p_c - p)^{-s_2} \quad \text{avec} \quad p < p_c \, .$$

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés et l'estimation porte sur 68 points, la valeur de l'exposant critique ainsi calculée est : $s_2 = 1{,}06$. L'expression de ε au voisinage du seuil a la forme suivante :

$$\varepsilon = 0{,}32 \, (p_c - p)^{-1{,}06} \quad \text{avec} \quad p_c = 0{,}61.$$

Dans le cas bidimensionnel l'exposant critique $s_2 = t_2$, où t_2 est celui de la conductivité au-dessus du seuil [6]. Ce fait peut être expliqué par une simple considération d'ordre topologique [7]. Dans l'espace à deux dimensions, dès qu'un amas conducteur infini apparait, l'amas isolant infini qui existe auparavant disparait et vice-versa. On comprend alors que la topologie de l'amas infini conducteur au-dessus du seuil, soit la même que celle de l'amas infini isolant au-dessous du seuil. Si l'on suppose que les variations de la conductivité au-dessus du seuil, ainsi que celles de la constante diélectrique au-dessous du seuil dépendent uniquement de la topologie des amas infinis, l'égalité entre les exposants critiques s_2 et t_2 est alors immédiate. La simulation numérique nous a donné $s_2 = 1{,}06$, valeur proche de celles obtenues pour t_2 lors de simulations numériques ou expérimentales ; $t_2 = 1{,}2 \pm 0{,}1$ [8].

c) Constante diélectrique dans le cas tridimensionnel

Sur la figure 15 nous remarquons l'esquisse d'une divergence de la constante diélectrique au voisinage inférieur du seuil de percolation. La petite taille des échantillons utilisés doit être responsable des faibles valeurs de ε près du seuil. Néanmoins les points $\varepsilon = f(p)$ à 3D sont obtenus à l'aide d'une simulation numérique qui est celle du cas 2D à laquelle nous avons ajouté une troisième dimension. Ces deux considérations nous suggèrent que la divergence de la constante diélectrique qui est observée à deux dimensions, doit probablement être observée aussi à trois dimensions, avec des échantillons plus importants que ceux utilisés.

d) Divergence de ε et géométrie des amas statiques

L'idée de base de notre simulation repose sur la géométrie des amas conducteurs (amas statistiques), et en particulier sur celles des amas en contact avec les électrodes. Ces derniers ont en effet pour rôle d'étendre la surface des électrodes à l'intérieur du composite, et si la taille des particules conductrices est petite devant celle de l'échantillon, ou si l'échantillon simulé est grand, alors ces amas ont un aspect "filandreux". Pour des concentrations de particules qui sont inférieures au seuil de percolation, mais néanmoins très proches de celui-ci, les amas en contact avec chacune des électrodes ne sont pas en contact entre eux, sinon l'échantillon est conducteur, mais sont très imbriqués les uns dans les autres. On comprend aisément que les surfaces en regard qui sont au potentiel de l'une ou l'autre des électrodes peuvent être très importantes, en plus, puisque l'on est près du seuil, les distances séparant ces surfaces sont certainement très faibles en de nombreux endroits.

L'ensemble des deux électrodes ainsi ramifiées peut donc se décomposer en un ensemble de petites surfaces planes S_i, séparées par des distances e_i, et la somme $\sum_i S_i$ peut devenir très grande comparée à la surface des électrodes. Nous sommes donc amener à faire la somme des capacités de condensateurs plans montés en parallèle :

$$C = \varepsilon_m \sum_i \frac{S_i}{e_i}$$, avec ε_m = constante diélectrique de la matrice. Lorsque $p \sim p_c$, $\sum_i S_i$ devient très grand et un certain nombre de valeurs de e_i tendent vers 0. Ce sont ces deux phénomènes qui en se conjuguant, peuvent amener une divergence de la constante diélectrique du composite à l'approche du seuil.

Dans notre simulation nous nous sommes attachés à ces deux effets en identifiant d'une part les amas statistiques en contact avec l'une ou l'autre des deux électrodes, et en les décomposant d'autre part en petits cubes élémentaires, afin de pouvoir faire la somme de toutes les petites capacités élémentaires. Dans les milieux réels, les particules ont plus tendance à avoir une forme sphérique que cubique, ce qui fait que nous devons sur-estimer légèrement la constante diélectrique, mais les phénomènes décrits doivent persister quelque soit la forme des particules. La présence des autres amas isolés au sein de la matrice est à prendre en compte, aux faibles concentrations leurs contributions à la capacité de l'échantillon est primordiale, et pour des concentrations plus élevées ils peuvent faire "écran" entre certaines parties des amas en contact avec les électrodes. Au voisinage inférieur du seuil leur nombre doit néanmoins décroitre, puisque l'on constate sur la figure 17 que le nombre maximal d'amas distincts est atteint pour une concentration bien inférieure au seuil, leur influence doit donc s'amoindrir.

Nous avons reporté sur la figure 18, et pour un échantillon bidimensionnel, la contribution à la capacité des amas en contact avec les électrodes, ainsi que celle due aux autres amas isolés au sein de la matrice. On constate que cette dernière contribution varie de façon continue lorsque la fraction p de particules croit de 0 jusqu'au seuil, alors que celle due aux amas ayant le potentiel des électrodes n'intervient qu'au voisinage de seuil et prend aussitôt le pas sur la précédente.

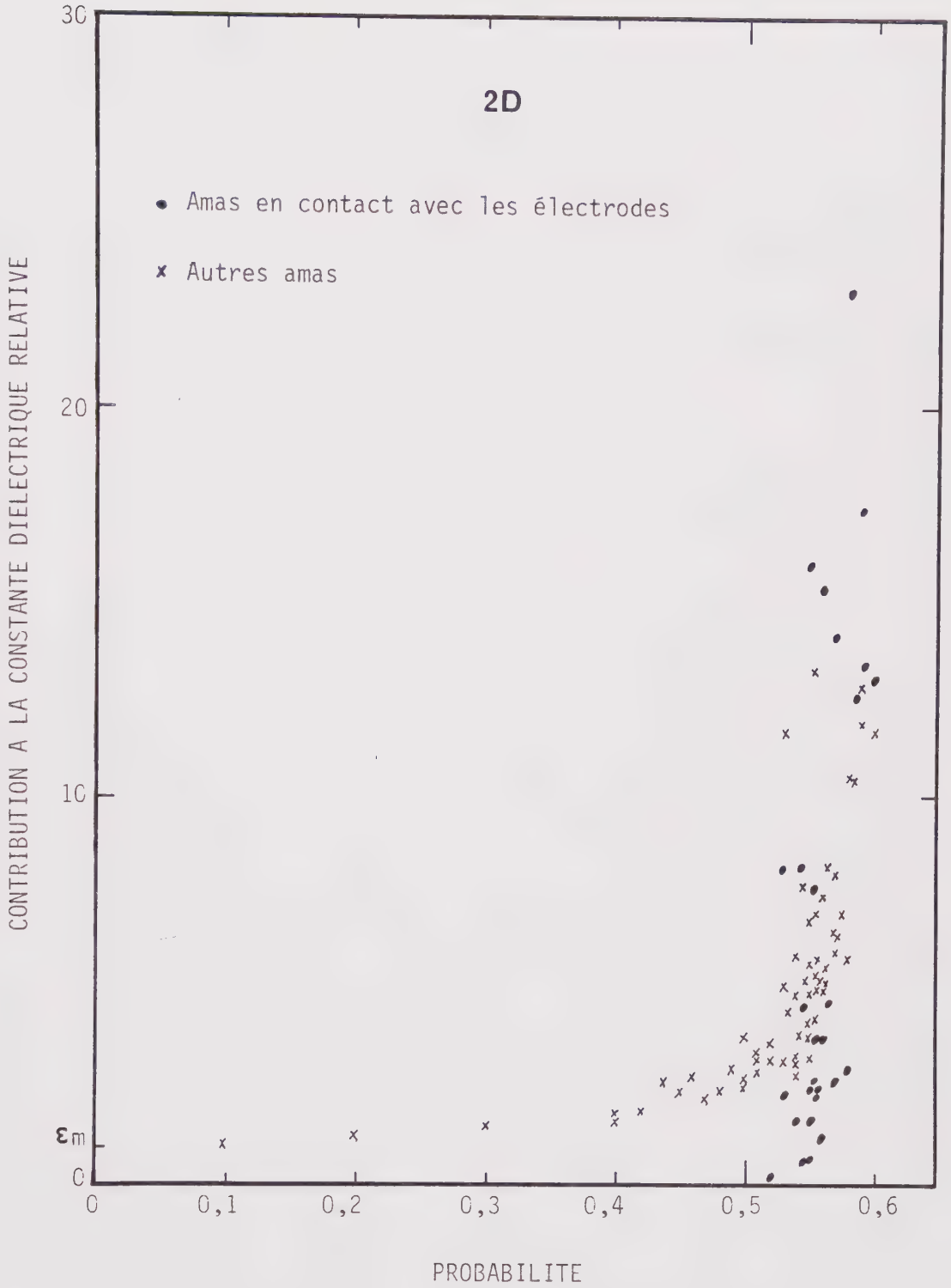


Figure 18 : Contribution à la constante diélectrique d'un mélange bidimensionnel de particules conductrices dans une matrice isolante, d'une part des amas de particules en contact avec les électrodes (.) et d'autre part des autres amas isolés des électrodes (x).

IV - CONCLUSIONS

La constante diélectrique d'un matériau composite réel, polyisoprène chargé avec du noir de carbone conducteur, montre des valeurs importantes ($\simeq 10^3$) au voisinage inférieur du seuil de conductivité ainsi qu'une dépendance en fréquence. Ce dernier phénomène n'a pas pu être interprété car le domaine de fréquences utilisé est trop étroit, mais la conductivité statique intervient probablement aux basses fréquences.

Pour rendre compte de la divergence observée, nous avons effectué une simulation numérique de la constante diélectrique statique sur des réseaux carrés et cubiques, auxquels nous appliquons la percolation de site. L'idée de base est de déterminer la géométrie des amas en contact avec les électrodes, et de les considérer comme des prolongements de l'électrode dans la matrice. On obtient alors deux réseaux conducteurs très enchevêtrés ayant chacun le potentiel d'une électrode. On est donc en présence d'un condensateur qui peut se décomposer en un ensemble de petits condensateurs plans montés en parallèle, la somme de leur surface peut devenir très grande et la distance moyenne entre leurs armatures peut être très petite. La capacité de ce condensateur peut alors être très importante au voisinage du seuil, et la constante diélectrique apparente du composite montre alors de grandes valeurs. C'est ce qui a été vérifié en partie à l'aide de la simulation, principalement dans l'espace à deux dimensions. En effet, la taille forcément finie des échantillons apporte une dispersion des résultats, notamment à trois dimensions où les échantillons utilisés sont de petites tailles, compte tenu du temps de calcul.

Il reste encore à expliquer la valeur élevée des pertes diélectriques au voisinage inférieur du seuil. Celles-ci sont certainement en rapport avec l'apparition de la conductivité statique qui, bien qu'augmentant rapidement au voisinage du seuil, n'apparait pas instantanément. Nous n'avons pas à notre connaissance d'explication plausible pour ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K.T. CHUNG, A. SABO and A.P. PICA : J. Appl. Phys., 53, 6867 (1982).

[2] D.A.G. BRUGGEMAN : Ann. Phys., 24, 636 (1935).

[3] A. VOET : J. Phys. Coll. Chem., 51, 1037 (1947).

[4] R. COELHO : "Physics of Dielectrics for the Engineer", Elsevier (1979)

[5] J. SALMON : "Théorie Cinétique des Neutrons Rapides", Presses Universitaires de France (1961).

[6] A.L. EFROS and B.I. SHKLOVSKII : Phys. Sta. Sol. (b), 76, 475 (1976).

[7] Communication de J.P. CLERC.

[8] S. Kirkpatrick : Rev. Mod. Phys., 45, 574 (1973).

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été effectuée dans le but d'obtenir une meilleure connaissance des propriétés diélectriques des polymères chargés avec un noir de carbone conducteur, et de leurs applications possibles.

En premier lieu, nous mesurons la conductivité électrique de ces polymères composites. Le comportement de cette grandeur électrique en fonction de la concentration de noir conducteur est étudié depuis plusieurs années à l'aide de la théorie de la percolation, ce qui explique en particulier la valeur du seuil de conductivité. Il s'agit donc là d'une bonne méthode pour comparer nos matériaux réels aux milieux modèles utilisés dans la théorie de la percolation. Cette approche nous montre qu'il est nécessaire de bien connaitre l'état de dispersion des particules de noir dans la matrice de polymère, si l'on veut comprendre et éventuellement prédire les propriétés électriques de ces composites. En effet, nous observons un seuil de conductivité expérimental qui est différent de celui prévu par la théorie de la percolation. Nous attribuons l'écart entre ces deux valeurs du seuil à la mauvaise dispersion du noir dans la matrice, et en particulier à la présence d'agglomérats non statistiques de particules de noir.

Nous posons donc l'hypothèse selon laquelle il existe des agglomérats poreux de particules de noir au sein de la matrice. Afin de la vérifier, nous caractérisons l'état de dispersion du noir à l'aide de différentes méthodes : mesures de masses volumiques, diffusion centrale des rayons X et observations au microscope électronique. Les micrographies nous apportent la preuve de l'existence d'agglomérats non statistiques. La diffusion des rayons X aux petits angles permet de donner une taille moyenne des agglomérats ainsi qu'une distance moyenne interagglomérats. Enfin, les mesures de la masse volumique nous donnent une estimation de la porosité.

Nous nous sommes aussi attachés à l'étude des propriétés diélectriques aux basses fréquences, de ces polymères chargés avec un noir conducteur.

Les mesures de la constante diélectrique et des pertes de ces matériaux montrent de grandes valeurs au voisinage inférieur du seuil de conductivité.

Nous avons construit un modèle pour calculer la constante diélectrique statique d'un composite, constitué de particules parfaitement conductrices qui sont réparties de façon aléatoire dans une matrice parfaitement isolante. Nous montrons à l'aide de ce modèle, que de simples considérations géométriques sur la structure des agglomérats statistiques de particules conductrices, permettent d'expliquer la divergence de la constante diélectrique au voisinage inférieur du seuil de conductivité (nous supposons les agglomérats poreux absents). Les agglomérats statistiques en contact avec l'une ou l'autre des électrodes, peuvent en effet être considérés comme des prolongements de celles-ci dans la matrice. Ces électrodes ont donc une surface développée très importante, et de plus certains points de ces surfaces qui sont au potentiel de chacune des électrodes, vont être très proches l'un de l'autre. On a donc un très grand nombre de condensateurs plans montés en parallèle. Le calcul de la capacité de ce milieu modèle a nécessité l'emploi d'un ordinateur, le nombre d'opérations élémentaires (comparaisons d'indices, additions, multiplications ...) est en effet très élevé (10^5 à 10^6).

Les applications possibles des polymères chargés avec du noir de carbone conducteur sont nombreuses ; conducteurs souples, piezorésistants, thermorésistants, matériaux à grandes constantes diélectriques ... Néanmoins, les "applications dynamiques" ne vont pas sans poser de problèmes ; hystérésis, matériaux contraints dont la conductivité peut ne plus répondre à la théorie de la percolation (Annexe 1).

ANNEXE I

PIEZORESISTANCE ET THERMORESISTANCE DANS LES POLYMERES CHARGES AVEC UN NOIR CONDUCTEUR

DEFINITIONS

Un matériau piézorésistant est tel que sa résistance électrique varie lorsqu'il subit une contrainte mécanique.

Un matériau thermorésistant est tel que sa résistance électrique varie lorsqu'il subit une contrainte thermique (variation de température).

On définit un tenseur de piézorésistance π ;

$$\rho = \pi \ X$$

où ρ représente la résistivité et X les contraintes mécaniques, et un tenseur de thermorésistance T ;

$$\rho = T \ \Delta t$$

où Δt représente la contrainte thermique.

De telles propriétés existent dans des cristaux semiconducteurs dopés tels que l'antimoniure de gallium Ga Sb dopé n ou le silicium dopé p par exemple.

PIEZORESISTANCE ET THERMORESISTANCE DANS LES POLYMERES CHARGES DE PARTICULES CONDUCTRICES

Si l'on regarde les figures 4 et 13 du chapitre II, qui représentent les variations de la conductivité électrique du polyisoprène chargé de noir conducteur et celles du PVF_2 chargé du même noir, en fonction de la concentration volumique de noir, on observe que la conductivité varie très rapidement dans un très faible intervalle de concentration au voisinage immédiat du seuil, et qu'au-dessus elle suit la loi de puissance ; $\sigma \propto (x - x_c)^t$ pour $x > x_c$. Si l'on choisit un échantillon de polymère chargé avec une

concentration de noir au voisinage inférieur du seuil, et si l'on fait diminuer artificiellement son volume (en le soumettant à une pression hydrostatique par exemple), on s'attend à ce que sa conductivité augmente brutalement. En effet, le nombre de particules de noir dans l'échantillon est constant,et puisque le volume diminue sa concentration augmente , on passe ainsi au-dessus du seuil de conductivité. Le matériau considéré est piézorésistant et dans ce cas particulier il peut avoir la fonction d'un interrupteur.

Un cas plus intéressant est celui d'un polymère chargé avec une concentration de noir au voisinage supérieur du seuil de conductivité. Si le volume augmente artificiellement (dilatation thermique par exemple) ; en reprenant les mêmes arguments que ci-dessus, on déduit alors que la concentration de noir passe au-dessous du seuil. On a alors un matériau thermorésistant qui peut être aussi utilisé comme un interrupteur (limiteur de courant par exemple).

Si l'on soumet un échantillon du même matériau à une pression hydrostatique, la concentration de noir va augmenter (en s'appuyant toujours sur les mêmes arguments), et la conductivité va décrire la courbe $\sigma \propto (x-x_c)^t$; on peut alors envisager de faire un capteur de pression.

Plus généralement, suivant la valeur initiale de la concentration volumique de particules conductrices, mais néanmoins proche du seuil, on peut espérer prévoir le comportement piézorésistant et thermorésistant de ce matériau composite.

LIMITATIONS PRATIQUES ET THEORIQUES DE CETTE THEORIE SIMPLE DE LA PIEZORESISTANCE ET DE LA THERMORESISTANCE DANS CES MATERIAUX

Les polymères chargés de particules conductrices sont des matériaux isotropes, les tenseurs de piézorésistance π et de thermorésistance T sont donc respectivement réduits à deux et à une composantes, reliées au module d'Young et au coefficient de Poisson ou au coefficient de dilatation thermique.

Nous avons essayé de les déterminer expérimentalement pour le polyisoprène chargé avec le noir conducteur CORAX L et pour le PVF_2 chargé avec le même noir. Nous avons mesuré les variations de résistance lorsqu'on applique d'une part une contrainte mécanique uniaxiale sur l'échantillon, et d'autre part lorsqu'on fait varier la température de l'échantillon. La première observation est que quelle que soit la concentration de noir, les variations de résistances sont faibles et peuvent être dans la plupart des cas interprétées par une simple variation de géométrie et avec une résistivité constante ($R = \rho \frac{\ell}{S}$; la longueur ℓ et la surface S varient mais la résistivité est constante). La deuxième observation qui tiend à la nature de la matrice, est qu'il existe une hystérésis importante.

Le polyisoprène chargé avec un autre noir de carbone conducteur montre en revanche un caractère piézorésistant, des évaluations quantitatives n'ont pas encore été effectuées. Il semble donc que la nature du noir influe sur ces deux propriétés physiques.

Il existe aussi une limitation plus fondamentale de cette théorie simple de la piezorésistance (et de la thermorésistance). Un polymère chargé avec une concentration de noir (ou d'autres particules conductrices) égale à $(x + \Delta x)$, est différent d'un polymère chargé avec une concentration identique mais obtenue à partir d'un matériau ayant une concentration initiale de noir égale à x, et auquel on a fait varier artificiellement le volume et donc la concentration. En effet dans le premier cas on a une distribution aléatoire des particules qui correspond à la concentration $(x + \Delta x)$. Dans le deuxième cas on part d'une distribution aléatoire correspondant à la concentration x, et l'on fait varier le volume de l'échantillon pour obtenir la concentration $(x + \Delta x)$, mais en conservant la distribution aléatoire initiale qui n'est pas celle correspondant à la concentration $(x + \Delta x)$. Il faudrait en effet faire une redistribution des particules, ce qui les oblige à se mouvoir dans la matrice de polymère ; ceci est pratiquement impossible. On peut donc considérer le matériau ainsi contraint dans un état hors d'équilibre ; la conductivité est alors en dehors de la courbe $\sigma = f(x)$ représentée sur les figures 4 et 13 du chapitre II.

Un autre paramètre important est la qualité des contacts électriques entre particules. Comment ces contacts vont-ils évoluer sous l'action d'une contrainte mécanique ou thermique ? La nature des particules conductrices, leurs formes, la possibilité ou non qu'elles ont de se mouvoir, sont autant de paramètres qui vont influencer la qualité de ces contacts.

Une autre inconnue concerne le comportement des agglomérats poreux lorsqu'on applique une contrainte (mécanique ou thermique) sur le matériau.

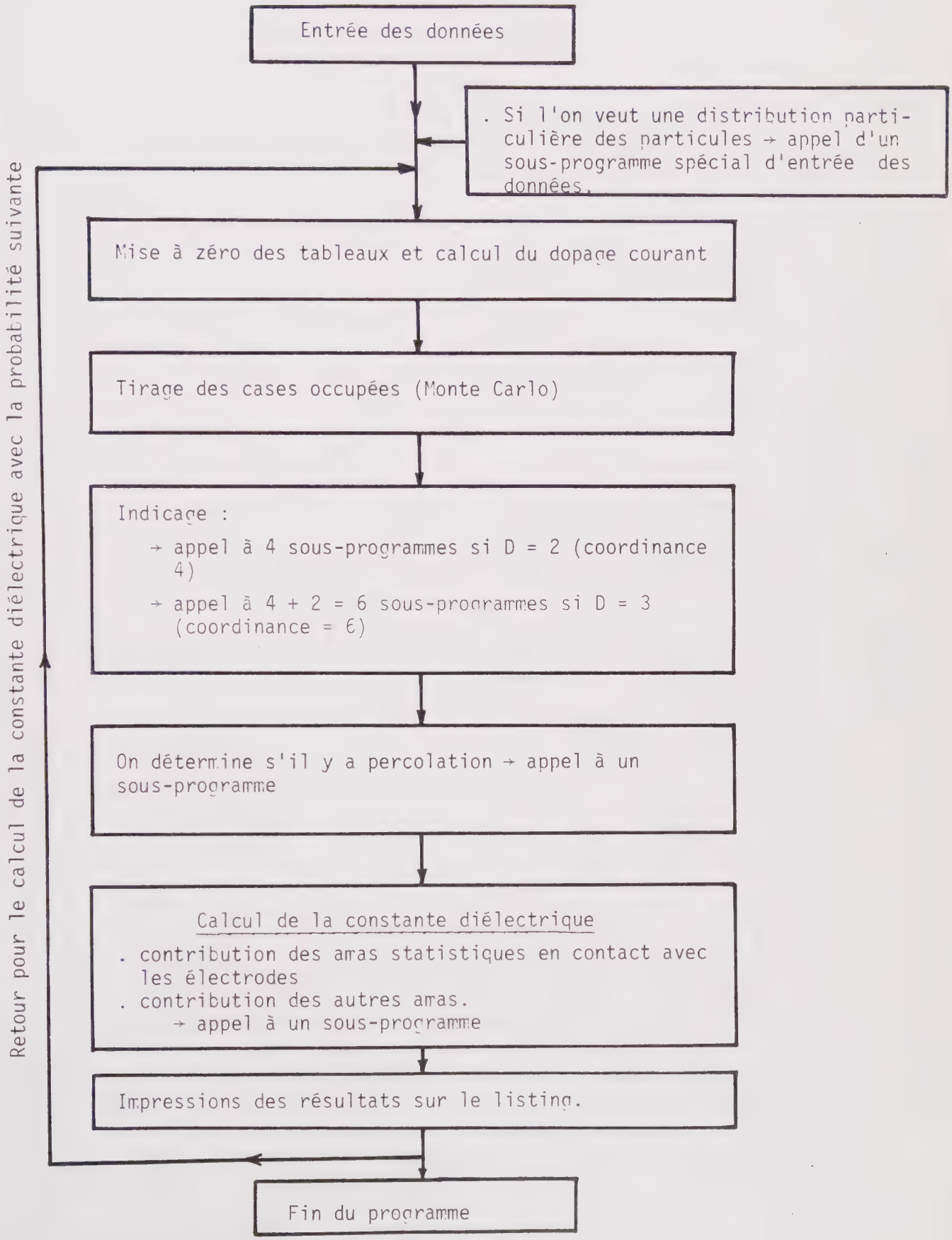
CONCLUSIONS

La piézorésistance et la thermorésistance dans les polymères chargés de noir de carbone nécessitent une étude approfondie des interactions entre les particules de noir et la matrice. En effet, l'explication simple qui suppose que la conductivité de ces matériaux se déplace sur la courbe de percolation $\sigma = f(x)$ lorsque la concentration x varie artificiellement, n'est vraie que si une redistribution des particules est possible à chaque concentration.

ANNEXE 2

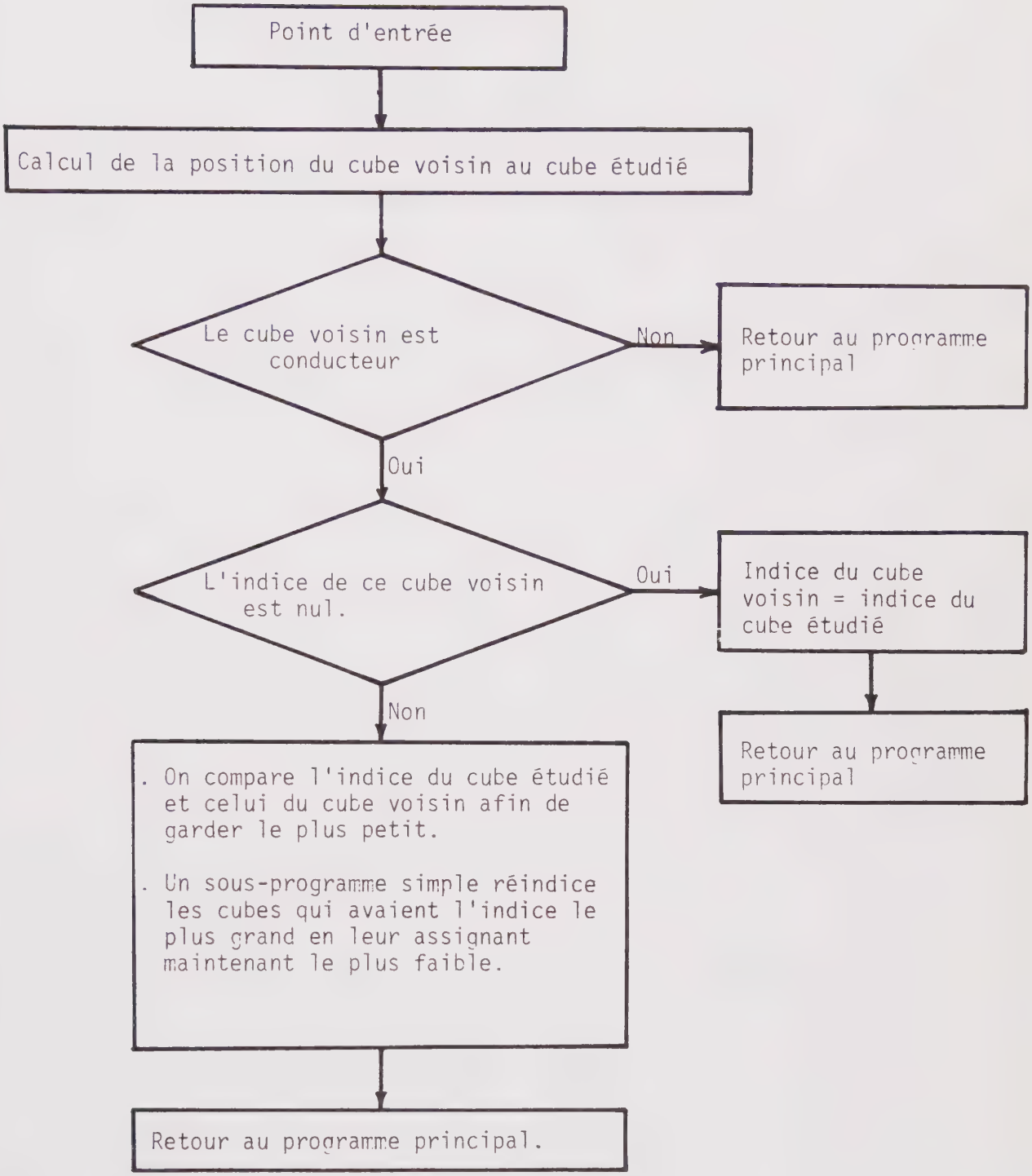
ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE

Organigramme du programme principal

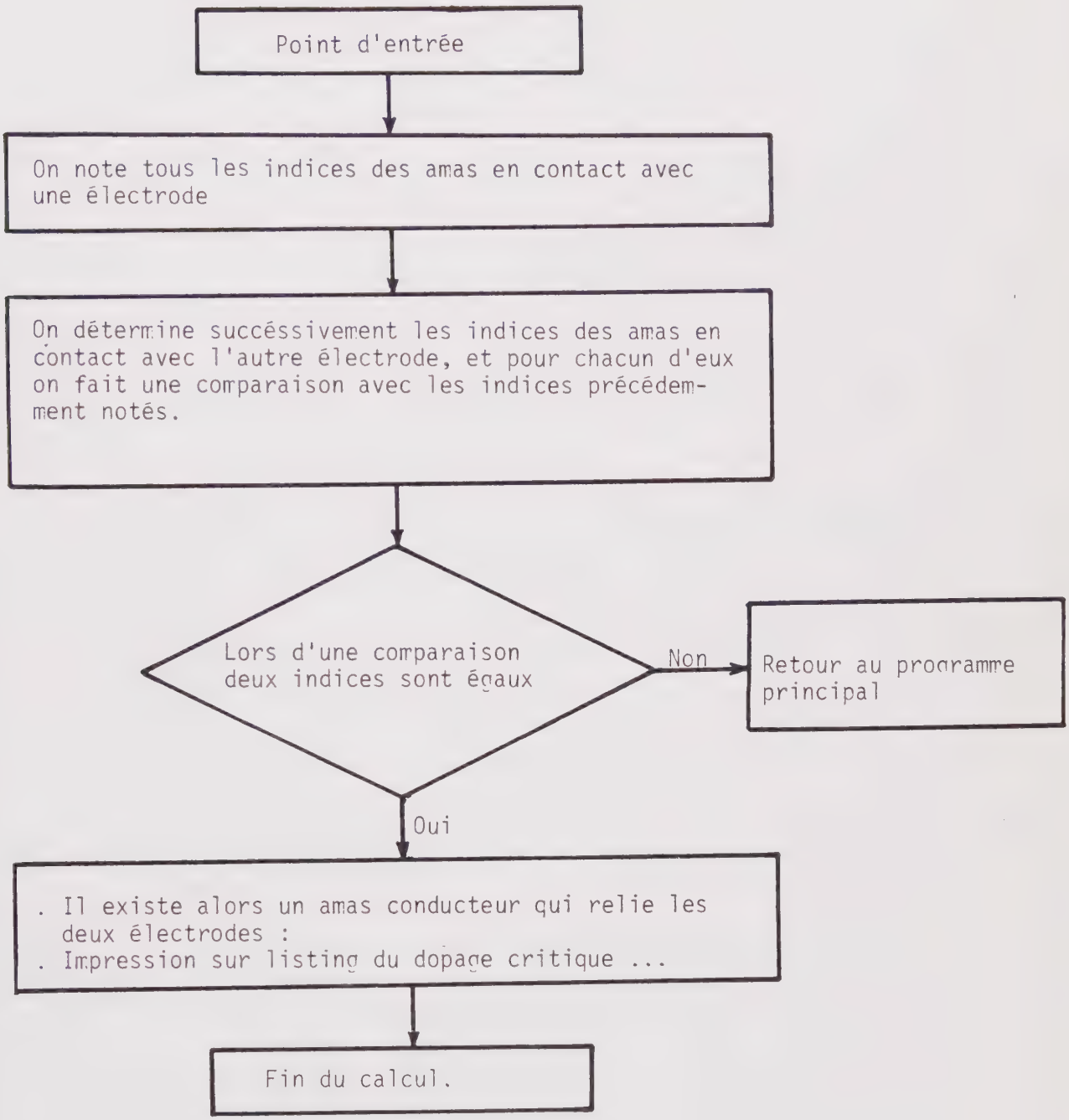


Organigramme d'un sous-programme d'indiçage

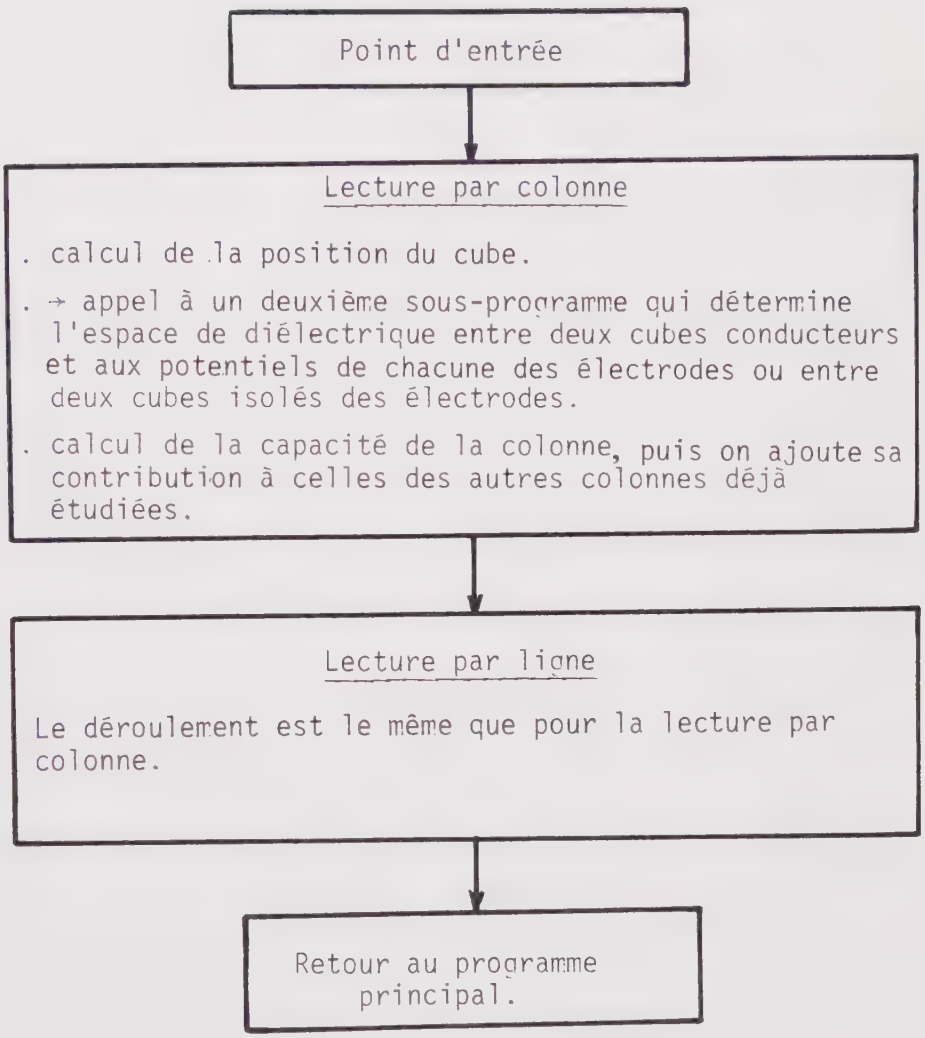
(Etude d'un cube voisin au cube étudié).



Organigramme du sous-programme déterminant s'il y a percolation



Sous-programme de calcul de la capacité



Sous-programme appelé par le

sous-programme de calcul de la capacité

Point d'entrée

Un indice (J1) peut prendre 3 valeurs :

- . J1 = 1 : le dernier cube conducteur rencontré est au potentiel de l'électrode inférieure.
- . J1 = 2 : le dernier cube conducteur rencontré est au potentiel de l'électrode supérieure.
- . J1 = 3 : le dernier cube conducteur rencontré n'est au potentiel d'aucune des deux électrodes.

On détermine le nombre de cubes isolants entre deux cubes conducteurs, ou un cube conducteur et une électrode qui n'a pas le même potentiel.

On différencie ensuite le cas de cubes isolants compris entre deux cubes conducteurs aux potentiels des deux électrodes : on obtient dans ce cas une capacité qui est en parallèle avec les capacités de même type des autres colonnes (ou lignes).

Les autres cas donnent des capacités qui sont en série dans la même colonne (ou même ligne).

Retour au sous-programme précédent

RESUME

Cette thèse présente les résultats expérimentaux concernant les propriétés diélectriques des polymères (polyisoprène et polyfluorure de vinylidène) chargés avec un noir de carbone conducteur.

Le comportement de la conductivité électrique en courant continu de ces matériaux composites est interprétée à l'aide de la théorie de la percolation. La différence entre la valeur théorique du seuil de conductivité et la valeur expérimentale, est attribuée à un effet d'agglomérat, fonction du mode de dispersion du noir dans la matrice de polymère.

La dispersion des particules de noir est étudiée à l'aide de trois méthodes qui se complétent ; microscopie électronique, diffusion centrale des rayons X et mesures des masses volumiques.

La constante diélectrique relative aux basses fréquences (100 Hz - 100 KHz) des mêmes matériaux prend de grandes valeurs (jusqu'à 10^3) à l'approche du seuil de conductivité. Une simulation numérique de la constante diélectrique statique, fondée sur des arguments géométriques simples, montre en effet une divergence de cette grandeur au voisinage inférieur du seuil de conductivité.

MOTS CLES :

Composite, polyisoprène, polyfluorure de vinylidène, noir (de carbone), conductivité (électrique), diélectrique (constante), percolation, dispersion (de particules).